



3 ENDÜSTRİYEL FIRINLAR VE REFRAKTER SEMPOZYUMU INDUSTRIAL FURNACES & REFRACTORIES SYMPOSIUM

29-30 Nisan/April 2010
Sakarya Üniversitesi

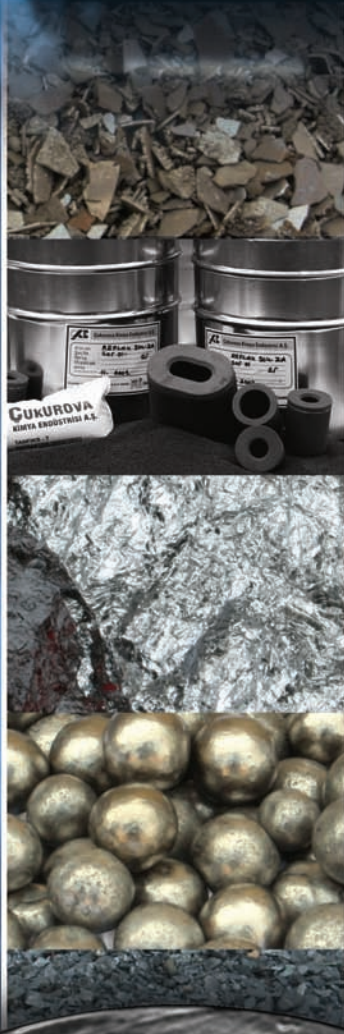
Bildiriler Kitabı / Papers Book



TMMOB METALURJİ MÜHENDİSLERİ ODASI
UCTEA CHAMBER of METALLURGICAL ENGINEERS



Supported by
Sakarya Üniversitesi' nin katkılarıyla



“Global Partneriniz”



İmes Sanayi Sitesi C Blok
306 Sk. No. 4 Yukarı Dudullu, Ümraniye,
İstanbul, 34775
T. +90 (216) 540 00 60
F. +90 (216) 540 00 61



www.aveks.com • info@aveks.com

Eski Yapanlar Plaza No. 1/1 K. 6
S.M. Fatih Öngül Sk. Kozyatağı
İstanbul, 34742
T. +90 (216) 410 00 60
F. +90 (216) 410 00 90



3. ENDÜSTRİYEL FIRINLAR VE REFRAKTER SEMPOZYUMU

INDUSTRIAL FURNACES & REFRACTORIES SYMPOSIUM

29-30 Nisan/April 2010
Sakarya University

Sempozyum Ana Sponsorları // *Leading Sponsors*



HAZNEDAR



KAPTAN
ŞİRKETLER GRUBU



MARMARA METAL
MAMÜLLERİ TİC. A.Ş.





3. ENDÜSTRİYEL FIRINLAR VE REFRAKTER SEMPOZYUMU INDUSTRIAL FURNACES & REFRACTORIES SYMPOSIUM

Bildiriler Kitabı / Papers Book

29 - 30 Nisan / April 2010 • SAKARYA / TÜRKİYE
Sakarya Üniversitesi / Sakarya University

@2010

TMMOB METALURJİ MÜHENDİSLERİ ODASI

Bildiriler kitabında yer alan her türlü görüş, fikir, bilimsel sav ve alıntılar, teknik tasarım, tablo ve şekiller bildiri yazar/yazarlarına aittir ve bunlardan ötürü gerek editörler gerekse TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası sorumlu tutulamaz.

@2010 by

UCTEA CHAMBER OF METALLURGICAL ENGINEERS

Any opinion(s), idea(s), scientific claim(s) and quotations, technical designs, tables and figures in this book are those of the author(s) of that particular paper and neither editors nor UCTEA Chamber of Metallurgical Engineers may held responsible for those.



Sempozyum Yürütme Kurulu

•

Organization Committee

Yürütme Kurulu Başkanı / Chairman

Ata ÖZDEMİRLER

Kaptan Demir Çelik A.Ş.

Sempozyum Koordinatörü / Coordinator

S.Can KURNAZ

Sakarya Üniversitesi

Üyeler / Members

Gülhan ATEŞ

Marmara Metal Mamülleri Ticaret A.Ş.

İbrahim BÜYÜKÇAYIR

Haznedar Refrakter Sanayi A.Ş.

Serdar Ali EROL

TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası

İlker GÜNDOĞDU

Aveks İç ve Dış Ticaret A.Ş.

Şule GÜNER

Refsan Ltd. Şti.

İrfan KAPTI

TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası

Alaattin Ayfer ÖZYURT

Çukurova Kimya End. A.Ş.

Erdal ŞAHİN

Sistem Teknik Endüstriyel Fırınlar Ltd. Şti.

H.Özkan TOPLAN

Sakarya Üniversitesi

Sempozyum Danışma Kurulu • Advisory Board

Lütfi AKALIN	Tekno-Metal San. ve Tic. Ltd. Şti.	Çetin KAYA	Ekinciler Demir Çelik San. A.Ş.
Can AKBAŞOĞLU	Akmetal Metalurji End. A.Ş.	Arzu KIZILOK	Refsan A.Ş.
Necdet AKDAŞ	Akdaş Döküm San. A.Ş.	Suhat KORKMAZ	TOSYALI Demir Çelik San. A.Ş.
Bilgehan AKSU	5M Induction Systems	Servet KÖSEREİSOĞLU	Sörmaş Sögüt Refrakter Malzemeleri A.Ş.
Ahmet ALGAN	AKM Metalurji San.Tic. Ltd. Şti.	Orhan KURAN	Kroman Çelik San. A.Ş.
Faruk ARISOY	Kümaş Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş.	Nilgün KUŞKONMAZ	Yıldız Teknik Üniversitesi
Ahmet ARLI	Ege Çelik End. San. ve Tic. A.Ş.	Fikret KUZUCU	Diler Demir Çelik End. ve Tic. A.Ş.
Recep ARTIR	Marmara Üniversitesi	Erdoğan NAS	Erkunt San. A.Ş.
Alpay ARSLANCAN	Refsan Refrakter İnş. ve İnş. Malz. San. Ltd. Şti.	Orhan OBALI	Sistem Teknik Endüstriyel Fırınlar Ltd. Şti.
Cahit AŞKIN	Çolakoğlu Metalurji A.Ş.	A.Levend OTSUKARCI	Inductotherm San. A.Ş.
Serkan ATAŞ	Adencon Müh. Mak. İmal. San. ve Tic. Ltd. Şti.	Hüseyin ÖNER	Marmara Metal Mamülleri Ticaret A.Ş.
Mehmet ATİK	Akdöküm San. A.Ş.	Cazım ÖZAL	Özpor Isı Yalıtım Amb. San. ve Tic. A.Ş.
İsmail BAŞER	Teknik Alüminyum San. A.Ş.	Reşat ÖZBAŞI	Konya Selçuklu Krom Manyezit Tuğla San. A.Ş.
Cuma BİNDAL	Sakarya Üniversitesi	Mehmet ÖZDEŞLİK	Sistem Teknik Sanayi Fırınları A.Ş.
Arzu CANTEKİN	Metacore Dış Ticaret Ltd. Şti.	Ali Saim ÖZDEMİR	Assan Alüminyum San. ve Tic. A.Ş.
Nüfel CANTÜRK	Sider Dış Tic. A.Ş.	Ahmet ÖZEL	Sakarya Üniversitesi
Hayrettin ÇAYCI	Sarkuysan Elektrolitik Bakır San. ve Tic. A.Ş.	Serdar ÖZGEN	İstanbul Teknik Üniversitesi
Feyzi DEMİR	TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası	İzlen ÖZTÜRK	Asmaş Tic. A.Ş.
Türsen DEMİR	Çukurova Kimya End. A.Ş.	Ahmet Kutlu PEKER	Aveks İç ve Dış Tic. A.Ş.
Osman DEMİRALAY	Demisaş Döküm Emaye Mamülleri San. A.Ş.	Levent PEKUYUSAL	İDÇ İzmir Demir Çelik San. A.Ş.
Selim DENİZKURT	Sandvik A.Ş.	Hüseyin SAVAŞ	TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası
Şefik DOĞAN	Meta Metalurji Ltd. Şti.	Mehmet Fatih SELÇUK	Piromet Metalurji Malz. Ref. San. Tic. A.Ş.
Mehmet DURMAN	Sakarya Üniversitesi	M.Hakan SESİĞÜR	Türkiye Şişecam Fabrikaları A.Ş.
Fevzi ELMAS	Kerneos Alüminat Dış Tic. A.Ş.	Hüseyin ŞEN	Samsun Makine Sanayi A.Ş.
Mert EREZ	Durer Refrakter Malzemeleri San. ve Tic. A.Ş.	Kelami ŞEŞEN	İstanbul Teknik Üniversitesi
Yalım EREZ	Haznedar Refrakter San. A.Ş.	Bülent ŞİRİN	Componenta Dökümcülük A.Ş.
Niyazi ERUSLU	Yalova Üniversitesi	Tuncay ŞULAN	Componenta Dökümcülük A.Ş.
Barış GENÇ	İskenderun Demir Çelik A.Ş.	Zeynep TAŞLIÇUKUR	Yıldız Teknik Üniversitesi
Kudret GERİŞLİOĞLU	Daussan Çukurova Kimya AŞ	Sinan TUGAY	RHI – İlk-San Refrakter Tic. Ltd. Şti.
İbrahim GÜLGEÇ	Befay Makina San. ve Tic. Ltd. Şti.	Merve ÜRETMEN	Süperateş Ateşe Mukavim Malzeme San. A.Ş.
Nejat GÜMÜŞ	Kiltaş Refrakter San. Tic. Ltd. Şti.	Mansur YEKE	Kardemir A.Ş.
Hakkı GÜROL	Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları T.A.Ş.	Aygül YEPREM	Yıldız Teknik Üniversitesi
Hüseyin GÜRCAN	Trabzon Madencilik ve Metal San. ve Tic. A.Ş.	Fevzi YILMAZ	İstanbul Arel Üniversitesi
İsmet İZGÜL	Eges A.Ş.	Erdal YOLLU	Ferro Döküm San. ve Tic. A.Ş.
Yasemen K. KALPAKLI	Yıldız Teknik Üniversitesi	Onuralp YÜCEL	İstanbul Teknik Üniversitesi
Bekir KARASU	Anadolu Üniversitesi		



TMMOB METALURJİ MÜHENDİSLERİ ODASI

Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği'ne bağlı olarak ilgili yasa hükümlerine uygun şekilde 1970 yılında kurulan Metalurji Mühendisleri Odası, kamu kurumu niteliğinde bir meslek kuruluşudur. Halen 4000 olan Metalurji Mühendisleri Odası üye sayısı, her yıl metalurji dalında mühendislik eğitimi veren yurtiçi ve yurtdışı üniversitelerinden mezun olanlarla artmaktadır.

Ülke ve Oda üyelerinin hak ve yararları gözetilerek, metal ve metal dışı malzemelerin üretimi, şekillendirilmesi, özelliklerinin geliştirilmesi, hasarlı ve hasarsız kontrolleri vb. alanlarda, ihtiyaç duyulan ve gerek görülen etkinliklerin organizasyonu ve çalışmaların yapılması, sektörümüzde yapılan çalışmaların, yeni teknolojilerin ve bilgi birikiminin çeşitli araçlarla meslektaşlarımıza ve sektör mensuplarına duyurulması, üyelerin durumlarının iyileştirilmesi, oda amaçlarının temelini oluşturmaktadır.

Bu amaçlar doğrultusunda Metalurji Mühendisleri Odası iki ayda bir "METALURJİ" dergisini ve Oda faaliyetlerinin, sektörel haberlerin güncel şekilde aktarıldığı "BÜLTEN"i yayınlamakta ve seminer, sempozyum, panel, forum, kongre, fuar gibi etkinlikler organize etmektedir.

İki yılda bir yapılan ve Odaya kayıtlı üyelerin katılımıyla gerçekleştirilen Genel Kurullarda oluşan Oda Yönetim Kurulu yukarıda bahsedilen çalışmaların yürütülmesinden sorumludur. Ayrıca, Oda Yönetim Kurulunca oluşturulan ve üniversite, araştırma kuruluşları ve sanayiden uzmanların yer aldığı çalışma gruplarınınca belli konularda ayrıntılı çalışmalar yapılmaktadır.

UCTEA CHAMBER OF METALLURGICAL ENGINEERS

The Chamber of Metallurgical Engineers (CME) is a non-profit public organization founded in 1970 and is one of twenty-two Chambers, which constitute the Union of Chambers of Turkish Engineers and Architects. The CME membership at currently 4000 is increasing each year with new graduates from national and foreign universities.

The main functions of CME are to organize required and necessary activities and conduct studies in broad fields of production, shaping, improving properties, destructive and non-destructive testing of metallic and nonmetallic materials, however, announcing the new technologies and the knowledges for the use and benefits of the members of CME and the country. Within this context CME publishes a bimonthly journal entitled "METALURJI" and a bulletin called "BULTEN" in which news related to metallurgy and materials science appear. CME also organizes seminars, symposiums, panels, forums, congresses and fairs.

The supreme governing body of CME is the General Assembly which consists of the Chamber members and is done biannually. Board of Directors elected at the General Assembly is responsible from the execution of the functions mentioned above. Additionally, detailed studies on certain specific subjects are made by "work groups" that consist of specialists from universities, research institutions and the industry and established by the board of Directors.

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

TÜRKİYE REFRAKTER SANAYİSİNİN GENEL DEĞERLENDİRMESİ	2
<i>Yalım EREZ</i> <i>Haznedar Refrakter Sanayi A.Ş.</i>	
ÇELİK SEKTÖRÜNDEKİ SON GELİŞMELER	9
<i>Levent PEKUYSAL</i> <i>İzmir Demir Çelik Sanayi A.Ş.</i>	
OPTIMIZATION SOLUTIONS IN THE FACILITIES WITH ARC FURNACES, ECS AND RCB TEMP	19
<i>Rudolf HUBMER</i> <i>Siemens VAI Metals Technologies</i>	
THE SIMELT FOAMING SLAG MANAGER IN OPERATION AT LECHSTAHLWERKE GMBH AND ITS PRACTICAL RESULTS	22
<i>Monika BOH¹, Hartmut HOFMEISTER¹, Stefan KÖNIG¹, Arno DÖBBELER², Thomas MATSCHULLAT², Detlef RIEGER², Daniel TIESELER²</i> <i>¹Lechstahlwerke GmbH, ²Siemens AG</i>	
FUTURE CHALLENGES OF A GLOBAL PLAYER IN THE REFRACTORY BUSINESS	34
<i>Ferdinand Shüssler</i> <i>RHI - İlk-San Refrakter Tic. Ltd. Şti.</i>	
SELF-HARDENING TUNDISH MIXES	49
<i>Guillaume BONNET</i> <i>Magna Magnesitas Navarras S.A.</i>	
ASC REFRAKTERLERDE ANTİOKSİDAN KULLANIMININ YÜKSEK SICAKLIK ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ	52
<i>Ali SESVER, Beyhan ÖZDEMİR</i> <i>Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş.</i>	
DEMİR ÇELİK SANAYİ VE DEMİR ÇELİK ÜRETİM FIRINLARINDA KULLANILAN REFRAKTERLER	61
<i>M. Kelami ŞEŞEN, Fahir ARISOY, Erdem ŞEŞEN</i> <i>İstanbul Teknik Üniversitesi</i>	
ALKALİ DİRENCİ YÜKSEK SIC VEYA ZRO₂ İÇERİKLİ REFRAKTER MALZEMELERE ALTERNATİF ANDALUZİT İÇERİKLİ REFRAKTER TUĞLA ÜRETİMİNİN AR-GE ÇALIŞMASI	73
<i>Volkan DEMİRSAN, İbrahim BÜYÜKÇAYIR</i> <i>Haznedar Refrakter San. ve Tic. A.Ş.</i>	
MgO-C REFRAKTER TUĞLA ÜRETİMİNDE KULLANILAN SIVI NOVOLAK REÇİNEDEKİ KATI MADDE VE VİSKOZİTE DEĞİŞİMLERİNİN ÜRÜNE ETKİLERİ	82
<i>Ali SESVER¹, Beyhan ÖZDEMİR¹, Aytekin ARSLAN², Hayri BALTACIOĞLU²</i> <i>¹Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş., ²Çukurova Kimya Endüstrisi A.Ş.</i>	

DOLOMİT-C REFRAKTERLERE B₄C KATKISININ ETKİLERİ	87
<i>H.Aygül YEPREM</i>	
<i>Yıldız Teknik Üniversitesi</i>	
40 YILDA TAŞ DEVRİNDEN UZAY ÇAĞINA	95
<i>Necdet ÖZ</i>	
<i>Heraeus Electro-Nite</i>	
CONCEPTS FOR THE INSULATION OF PROCESS VESSELS AND ANCILLIARIES IN THE IRON AND STEELMAKING INDUSTRIES	98
<i>Derek HILL</i>	
<i>Pyrotek Inc.</i>	
WAEZL TİPİ BİR DÖNER FIRINDA DEMİR-ÇELİK ÜRETİM ATIKLARININ GERİ KAZANIMI	106
<i>Yasin BIYIK, Hüseyin Ş. SOYKAN</i>	
<i>Marzinc Marmara Geri Kazanım San. Tic. A.Ş.</i>	
THE DESIGN PHILOSOPHY, PROCESSING PARAMETERS AND REFRACTORY SELECTION OF THE ANNEALING FURNACES	118
<i>Fabio Viezzoli</i>	
<i>Forni E Combustione</i>	
NEW TECHNOLOGY IN REHEAT FURNACE LINING	128
<i>Ken WILLIAMS</i>	
<i>Vesuvius TK Refrakter Sanayi</i>	
İNDÜKSİYON OCAKLARI VE TAŞIMA POTALARINDA KULLANILAN REFRAKTERLERİN UYGULAMA TEKNİKLERİ-PROBLEMLERİ-ÇÖZÜMLERİ VE İŞLETME ŞARTLARININ REFRAKTERE ETKİSİ	137
<i>Şule GÜNER, Alpay ARSLANCAN, Nuri GİRİT</i>	
<i>Refsan Refrakter Ltd. Şti.</i>	
ORTA FREKANS VE HACİMLİ ÇEKİRDEKSİZ İNDÜKSİYON OCAKLARINDA REFRAKTER ASTAR UYGULAMALARI	151
<i>Erdal YOLLU, Yaşar Uğur AKI, Erdem ERDOĞAN</i>	
<i>Ferro Döküm San. ve Dış Tic. A.Ş.</i>	
OTOMATİK DÖKÜM OCAĞI ETKİN ASTARLANMASI VE SİNTERLENMESİ	159
<i>Ercan ÇALDAĞ, Hakan GÜNDÜZ, M. Erhan İŞKOL</i>	
<i>Erkunt Sanayi A.Ş.</i>	
İNDÜKSİYON OCAKLARI İÇİN MONOLİTİK NÖTR ASTAR	168
<i>Lütfi ALTINTAŞ, Ali SESVER, Beyhan ÖZDEMİR</i>	
<i>Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş.</i>	
MG-PSZ DÖKÜM YOLLUKLARININ ÖZELLİKLERİ	176
<i>Yasemin DEMİRCİ¹, G. Müge LÜLE², Hasan BAĞLAMA², Volkan GÜNAY¹</i>	
<i>¹TÜBİTAK-MAM, ²Anadolu Mühendislik Metalurji-Refrakter Sanayi ve Tic. Ltd. Şti.</i>	
ALUMİNA BAZLI NİTRÜR BAĞLI DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER	185
<i>Özgür Kadir BİRBEN¹, Çağatay DURMUŞ¹, Ö. Serdar ÖZGEN²</i>	
<i>¹Metamin Mümesillik Sanayi ve Tic. A.Ş., ²Istanbul Teknik Üniversitesi</i>	

İKİNCİL ALÜMİNYUM ÜRETİMİNDE FIRIN SEÇİMİ	193
<i>Erman Car</i>	
<i>Sistem Teknik Endüstriyel Fırınlar Ltd.Şti.</i>	
ALÜMİNYUM ERGİTME VE TUTMA SÜREÇLERİNDE	
ENERJİ VERİMLİLİĞİ	223
<i>Erman CAR</i>	
<i>Sistem Teknik Endüstriyel Fırınlar Ltd.Şti.</i>	
SİLİSYUM KARBÜR ESASLI REFRAKTERLERDE BAĞLAYICI	
OLARAK ETİL SİLİKAT VE KOLLOİDAL SİLİKA KULLANIMININ	
ÜRÜN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ.....	240
<i>Kemal DÖNERTAŞ, Zeynep TAŞLIÇUKUR, Nilgün KUŞKONMAZ</i>	
<i>Yıldız Teknik Üniversitesi</i>	
KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ	
YÖNEMİ İLE ZİRKONYUM DİBORÜR TOZU ÜRETİMİ	253
<i>Burcu AKKAŞ, Murat ALKAN, Bora DERİN, Onuralp YÜCEL</i>	
<i>İstanbul Teknik Üniversitesi</i>	

Sempozyum Programı

Symposium Programme

29 Nisan Perşembe - 29 April Thursday 2010

09.00-10.30 **Kayıt / Registration**

10.30-11.30 **Açılış Konuşmaları / Opening Ceremony**

Ata Özdemirler

Sempozyum Yürütme Kurulu Başkanı
Chairman of The Symposium Executive Committee

Cemalettin Küçük

TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Yönetim Kurulu
Başkanı // *UCTEA Chamber of Metallurgical Engineers*
Chairman of The Executive Board

Cuma Bindal

Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Bölüm Başkanı // *Sakarya University, Head of the*
Department of Material and Metallurgical Engineering

Mehmet Durman

Sakarya Üniversitesi Rektörü
Rector of Sakarya University

11.30-12.00 **Açılış Bildirisi / Opening Paper**

**Türkiye Refrakter Sanayisinin Genel
Değerlendirilmesi // *General Assesment of
Turkish Refractory Industry***

Yalım Erez

Haznedar Refrakter Sanayi A.Ş.

12.00-12.15 **Plaket Töreni / Plaque Ceremony**

12.15-12.30 **Sergi Açılışı / Fairs Opening**

12.30-13.30 **Öğle Yemeği / Lunch Break**

29 Nisan - 29 April 2010

1. OTURUM /1. SESSION

Oturum Başkanı / Session Chairman: **Yaylalı GÜNAY**

- 13.30-14.00 **Türkiye ve Dünya Çelik Sektörünün Geleceği**
The Future of Steel Industry in Turkey and in the World
Necdet Utkanlar - Asil Çelik A.Ş. [
- 14.00-14.30 **Çelik Sektöründeki Son Gelişmeler**
Recent Development In the Steel Industry
Levent Pekuysal - İzmir Demir Çelik Sanayi A.Ş.
- 14.30-14.50 **Optimization Solutions in the Facilities With Arc Furnace, ECS and RCB**
Ark Ocaklı Tesislerde Optimizasyon Çözümleri, ECS ve RCB Temp
Rudolf Hubmer - Siemens VAI Linz
- 14.50-15.10 **The Simelt Foaming Slag Manager in Operation at Lechstahl Werke GMBH and Its Practical Results**
Yapısal Ses Analizi ile Köpüklü Cüruf Optimizasyonu
Thomas Matschullat - Siemens AG Erlangen

2. OTURUM / 2. SESSION

Oturum Başkanı / Session Chairman: **Orhan KURAN**

- 15.30-16.00 **1976'dan 2010'a, Refrakter Dünyası'nda Kısa Bir Seyahat**
A Short Journey In The World Of Refractory from 1976 to 2010
Reşat Özbaşı - Konya Selçuklu Krom Manyezit Tuğla San. A.Ş.
- 16.00-16.20 **Future Challenges of a Global Player in the Refractory Business**
Refrakter Sektöründe Bir Dünya Devinin Gelecek Kurgusu
Ferdinand Shüssler - RHI - İlk-San Refrakter
- 16.20-16.40 **Self-Hardening Tundish Mixes**
Tandış Karışımlarının Kendiliğinden Sertleşmesi
Guillaume Bonnet - Magna Magnesitas Navarras S.A.
- 16.40-17.00 **ASC Refrakterlerde Antioksidan Kullanımının Yüksek Sıcaklık Özelliklerine Etkileri**
Andioxidant Effects In the ASC Refractories To The High Temperature Specifications
Beyhan Özdemir, Ali Sesver - Kütahya Manyezit İşletmeleri

29 Nisan - 29 April 2010

3. OTURUM / 3. SESSIONOturum Başkanı / Session Chairman: **Resul TATLI**

- 17.20-17.40 **Demir Çelik Sanayii ve Demir Çelik Üretim Fırınlarında Kullanılan Refrakterler**
Ironmaking and Steelmaking Industry and Refractories Used in Iron and Steel Production Furnaces
Kelami Şeşen, Fahir Arısoy, Erdem Şeşen - İstanbul Teknik Üniversitesi
- 17.40-18.00 **Alkali Direnci Yüksek SiC veya ZrO₂ İçerikli Refrakter Malzemelere Alternatif Andaluzit İçerikli Refrakter Tuğla Üretimine Ar-Ge Çalışması**
R&D Study for Manufacture of Andalusite Based Refractory Brick Which Will Be Alternative for SiC and ZrO₂ Based Refractory Materials With High Alkali Resistance
Volkan Demirsan, İbrahim Büyükçayır - Haznedar Refrakter Sanayi ve Ticaret A.Ş.
- 18.00-18.20 **MgO-C Refrakter Tuğla Üretiminde Kullanılan Sıvı Novolak Reçinedeki Katı Madde ve Viskozite Değişimlerinin Ürüne Etkileri**
The Effect of The Variation of Solid Matter and Viscosity in the Liquid Novolak Resin Used in the Production of MgO-C Refractory Brick to the Product
Aytekin Arslan¹, Hayri Baltacıoğlu¹, Ali Sesver², Beyhan Özdemir²
¹Çukurova Kimya Endüstrisi, ²Kütahya Manyezit İşletmeleri
- 18.20-18.40 **Dolomit-C Refrakterlere B₄C Katkısının Etkileri**
The Effect Of B₄C Additions on Dolomite-C Refractories
Hasibe Aygül Yeprem - Yıldız Teknik Üniversitesi

30 Nisan - 30 April 2010

4. OTURUM / 4. SESSION

Oturum Başkanı / Session Chairman: **Onuralp YÜCEL**

- 09.30-10.00 **40 Yılda Taş Devrinden Uzay Çağına**
From The Stone Age to The Space Age in 40 Years
Necdet Öz - Heraeus Electro-Nite
- 10.00-10.20 **Concepts for the Insulation of Process Vessels and Ancillaries in the Iron and Steelmaking Industries**
Demir Çelik Endüstrisindeki Proses Ekipmanları ve Yardımcı Ekipmanların İzolasyonu İçin Düşünceler
Derek Hill - Pyrotek ISOMAG Insulation System
- 10.20-10.40 **Waelz Tipi Bir Döner Fırında Demir-Çelik Üretim Atıklarının Geri Kazanımı**
Recycling of Steelmaking Wastes in a Waelz-Type Rotary Kiln
Yasin Bıyık, Hüseyin Soykan - Marzinc Marmara Geri Kazanım

5. OTURUM / 5. SESSION

Oturum Başkanı / Session Chairman: **Mehmet YANTAÇ**

- 11.00-11.30 **Tav Fırın İşletmeciliği**
Annealing Furnace Management
Sezai Birışçi - Habaş Demir Çelik
- 11.30-11.50 **The Design Philosophy , Processing Parameters and Refractory Selection of The Annealing Furnaces**
Tav Fırınları Dizayn Filozofisi, İşletme Parametreleri ve Refrakter Seçimi
Fabio Viezzoli - Forni E Combustione
- 11.50-12.10 **New Technology in Reheat Furnace Lining**
Ön Isıtmalı Fırın Astarlarında Yeni Teknoloji
Ken Williams - Vesuvius TK Refrakter Sanayi

30 Nisan - 30 April 2010

6. OTURUM / 6. SESSIONOturum Başkanı / Session Chairman: **Mustafa MAHMUTÇAVUŞOĞLU**

13.30-13.50

İndüksiyon Ocakları ve Taşıma Potalarında Kullanılan Refrakterlerin Uygulama Teknikleri-Problemleri-Çözümleri ve İşletme Şartlarının Refraktere Etkisi

The Application Techniques, Problems And Solutions of The Refractories Used in the Induction Furnaces and Ladles and The Effects of Operating Conditions on the Refractories

Şule Güner, Alpay Arslançan, Nuri Girit - Refsan Refrakter Ltd.Şti.

13.50-14.10

Orta Frekans ve Hacimli Çekirdeksiz İndüksiyon Ocaklarında Refrakter Astar Uygulamaları

Lining Applications at Medium Frequency and Volume Capacity Coreless Induction Furnaces

Erdal Yollu, Yaşar Uğur Akı, Erdem Erdoğan - Ferro Döküm Sanayi ve Dış Ticaret A.Ş.

14.10-14.30

Otomatik Döküm Ocağı Etkin Astarlanması ve Sinterlenmesi

Automatic Pouring Furnace Effective Lining and Sintering of Refractory

Ercan Çaldağ, Hakan Gündüz, M. Erhan İşkol - Erkunt Sanayi A.Ş.

7. OTURUM / 7. SESSIONOturum Başkanı / Session Chairman: **Ahmet ÖZEL**

14.50-15.10

İndüksiyon Ocakları İçin Monolitik Nötr Astar

Monolithic Neutral Layer for Induction Furnace

Lütfi Altıntaş, Ali Sesver, Beyhan Özdemir - Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş.

15.10-15.30

Mg-PSZ Döküm Yolluklarının Üretimi ve Özellikleri

Properties of Mg-PSZ Foundry Nozzles

Yasemin Demirci¹, Müge Lüle², Hasan Bağlama², Volkan Günay¹

¹TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, ²Anadolu Mühendislik

15.30-15.50

Alumina Bazlı Nitrür Bağlı Dökülebilir Refrakterler

Alumina Based Nitride Bonded Castable Refractories

Özgür Kadir Birben¹, Çağatay Durmuş¹, Serdar Özgen²

¹Metamin Mümessillik Sanayi ve Ticaret A.Ş.,

²İstanbul Teknik Üniversitesi

30 Nisan - 30 April 2010

8. OTURUM / 8. SESSION

Oturum Başkanı / Session Chairman: **Kelami ŞEŞEN**

16.10-16.30

İkincil Alüminyum Üretiminde Fırın Seçimi

Furnace Selection For Secondary Aluminium Production

Erman Car - Sistem Teknik Endüstriyel Fırınlar Ltd.Şti.

16.30-16.50

Alüminyum Ergitme ve Tutma Süreçlerinde Enerji Verimliliği

The Energy Efficiency in Process of The Aluminium Melting and Holding

Erman Car - Sistem Teknik Endüstriyel Fırınlar Ltd.Şti.

16.50-17.10

Silisyum Karbür Esaslı Refrakterlerde Bağlayıcı Olarak Etil Silikat ve Kolloidal Silika Kullanımının Ürün Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi

Investigation of The Effects on The Properties of Silicon Carbide based Refractory Bounded with Ethyl Silicate and Collodial Silica

K. Dönertaş, Zeynep Taşlıçukur, Nilgün Kuşkonmaz - Yıldız Teknik Üniversitesi

17.10-17.30

Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi İle Zirkonyum Diborür Tozu Üretimi

Production of Zirconium Diboride Powder by Self Propagating High Temperature Synthesis

Burcu Aktaş, Murat Alkan, Bora Derin, Onuralp Yücel - İstanbul Teknik Üniversitesi



3 ENDÜSTRİYEL FIRINLAR VE
REFRAKTER SEMPOZYUMU
INDUSTRIAL FURNACES & REFRACTORIES SYMPOSIUM

Bildiriler // Papers

TÜRKİYE REFRAKTER SANAYİSİNİN GENEL DEĞERLENDİRMESİ

Yalım EREZ

Haznedar Refrakter Sanayi A.Ş.

Yüksek sıcaklığa direnç gösteren malzemelerin genel ismi olarak kullanılmakta olduğumuz refrakter kelimesi, aslında inatçı, direnen anlamına gelen latince kökenli bir sözcüktür. Yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemeler önceleri hep ateş tuğlası olarak tanımlandı. Oysa refrakter malzemelerin kullanım alanlarına baktığımızda, bu tanımlamanın çok yetersiz olduğu aşikârdır. Bu nedenle refrakter sözcüğünün bazen yanlış telaffuz edilse de ve yabancı kökenli olsa da kullanılması daha doğru bir tercih olacaktır.

Refrakter sektörü, aslında geçmişte, özellikle soğuk savaş yıllarında, stratejik sektör olarak kabul edilirdi. Çünkü en önemli stratejik sektörlerin başında gelen demir çelik sanayine hayati önem arz eden malzemeleri üreten bir sektördü. Hatta refrakter üretiminde çalışan nitelikli eleman ve yöneticilerin muhtemel bir savaş durumunda görev alacakları yerler, kendi fabrikaları olarak tayin edilirdi. Bu stratejik konum bugün 21 yüzyıldan bakıldığında, insanlara önemsiz ve gereksiz gelebilir ve hatta anlaşılabilir. Ancak Kıbrıs Türklerinin maruz kaldığı kötü muameleye, 1960 lı yıllarda, müdahale edememesinin en önemli nedeni, Türk donanmasının elinde çıkarma gemisinin olmayışıdır. Erdemir Tesisleri, bu ihtiyacı gidermek, gemi üretebilecek sac imalatını sağlamak için kurulmuştur. Hatta bu bilginin detaylarını Televizyondan yayınlanan Kıbrıs belgeselinden hatırlayacaksınız. O belgeselde dönemin sorumlu şahsiyetleri tarafından, bu durum açıkça belirtilmişti. Demir çelik sektörünün stratejik konumuna en güzel örnek, Erdemir in kuruluşudur. Aslında Türkiye’de demir çelik sanayinin gelişmesinin kilometre taşlarından en önemlisi, hatta belki de ilkidir. Bu noktada parantez içinde şunu belirtmek isterim; Türkiye demir çelik sanayisinde, bu gün bile tartıştığımız yassı - uzun mamul dengesizliği ve Erdemir’ in dışında yassı mamul üretiminin çok anlamlı bir büyüklükte olmaması, yaklaşık 50 yıl sonra bile bu kararın isabetliliğini görmek, o dönem gerçekleştirilen, yatırım icraatlarında gösterilen üst seviyedeki kişisel gelişmişliğin bu gün gösterilememesi, üzerinde düşünülmesi gereken bir konudur.

Tabii ki stratejik olarak kabul edilen demir çelik sanayine temel girdi üreten, refrakter sanayi de bu süreçte önem kazandı. 1960’lı yılların ikinci yarısına kadar yaş sistem üretimler yaygındı ülkemizde. Ancak 1967 yılında Erdemir’in faaliyete geçmesinden sonra talep karakteri değişince, refrakter sanayinde daha nitelikli kuru sistem imalata geçiş başladı. Haznedar olarak bizim de kuru sistem üretime geçişimiz aynı tarihe rastlamaktadır. 1949 yılında Kardemir’in ihtiyacını karşılamak üzere kurulan Filyos ve 1966 yılında kurulan Süperateş firmaları da daha sonra kuru sistem üretime geçmişlerdir. 1981 de üretime başlayan Sörmaş ile alümina silikat bazlı üretim yatırımları devam etmiştir. Konya Krom Manyezit tesisleri de Türkiye’nin ilk bazik refrakter üretim tesisleri olarak 1968 de faaliyete geçmiştir. Kümaş ise 1976 yılında sinter manyezit üretmek üzere kurulmuş bir tesis olarak faaliyete geçmiş ve 1990 yılında şekilli refrakter üretimine de başlamıştır. Görüldüğü gibi refrakter sanayinde gelişmeler, yapılan yatırımlar ile çok hızlı bir şekilde cereyan etmiştir. 1983 ten sonra başlayan ithalat serbestliği de refrakter sanayiinin nitelikli hammadde ithalatını kolaylaştırarak gelişmesine pozitif katkı sağlamıştır.

Özellikle 80'li yıllardan itibaren değerlendirdiğimizde refrakter sanayi belki de Türkiye'de en hızlı gelişen ve büyük gelişme kat eden birkaç sanayi kolundan biridir.

Fakat bu gelişmelerin ışığında refrakter tüketimleri azalmış, öte yandan refrakter tüketicisi sektörlerde gerçekleşen teknolojik gelişmeler de refrakter tüketimini azaltıcı sonuçlar doğurunca, kapasite kullanım oranları oldukça düşük seviyelere inmiştir. 1980 lerin ortalarına kadar, demir çelik sektöründe refrakter tüketimleri ton sıvı çelik başına 15-20 kg arasında idi. Pota fırınları yoktu ve potalarda % 38-42 alüminalı şamot tuğlalar kullanılmakta idi; ömürler ise 6 -10 döküm arasındaydı. Sürgü sistem yerine potalarda stoperli sistemler kullanılırdı. Sürgü sistemlerinde iki çanak ve alt üst nozul olmak üzere maksimum 250 kg civarında bir refrakter tüketimi ile pota bir kampanya kullanılırken; stoper sisteminde boru tuğlaları dahil her dökümde 150 kg civarında tuğla kullanılmakta idi. Zaten o zaman bu tüketimlere bakarak 2000 yılında 250–300 bin ton şamot tuğlanın kullanılacağına dair öngörülerde bulunulmuştu. Oysa gerçekleşen sadece bunun % 10 u kadar bir değer oldu.

İthalatın serbest kalması ile boksit, andaluzit, diaspor filint clay gibi nitelikli hammadde temini kolaylaşınca artan, kalite performanslarda da kendini hissettirmeye başladı. 80 lerin sonuna doğru önce pota sürgü sistemleri ardından da pota ocakları devreye girmeye başladı. Bunun doğal sonucu olarak stoper ve boru tuğlaları talebinde büyük ve ani düşüşler yaşanırken, potalarda curuf seviyesi için bazik tuğla kullanma mecburiyeti ortaya çıktı. Ark ocaklarında ise sac kaplı manyezit tuğlalar ve daha sonra kimyasal bağlı bazik tuğlalar ile devam eden, astar malzemesi kalite gelişim süreci, konverterler ile birlikte, katran bağlı manyezit tuğla olarak yaşanıyordu.

88-89 yıllarından itibaren Avrupa'da yaşanan trende paralel olarak Reçine Bağlı magnezya karbon tuğla üretimi başladı. İlk etapta bu ürünler curuf seviye tuğlası olarak kullanılmaya başlandı ve akabinde de özellikle potalarda şamot tuğlaların yerini almış ve 50 dökümleri bulmuş olan boksit ve andaluzit bazlı tuğlalar da devreden çıkmaya başladılar. Çünkü artık potalar tamamen reçine bağlı magnezya karbon tuğlaya döndü. Ark ocakları ve konverterler zaten bazik tuğla kullandığı için dönüşüm daha kolay ve hızlı gerçekleşti.

İşte bu noktada, alümina silikat pazarında yaşanan şok daralmalar yüzünden sıkıntı yaşayan üreticiler, magnezya karbon tuğla üretimine girmeye başladılar. Dolayısı ile tüm alümina silikat üreticileri gerçekleştirdikleri yatırımlarla mevcut sistemlerine paralel üretim hatlarını oluşturdular.

Çelik sanayinde bu değişimler yaşanırken, Çimento sektöründe yaş sistem tamamen terk edilmişti. Ayrıca ön kalsinasyon sistemleri devreye girmeye başlamış ve bunun sonucunda fırın performansları yükselmişti. Çelik sektöründe kaybolan alümina silikat tuğla pazarı çimento sektöründe yeni yatırımlar nedeni ile yükselmekte idi. Bu trend hala sürmektedir. Ancak refrakter malzemenin çimento sanayindeki performans karakteristiği farklıdır. Ton klinker başına refrakter tüketimi toplam olarak 1 kg civarındadır. Bu nedenle hiçbir şekilde olağan koşullarda çimento sektörü çelik sektöründe yaşanan pazar kaybını telafi edememiştir. Çimento sanayinde gelişen teknolojiye paralel olarak çok üst düzeyde performans gösteren refrakter malzemeler bugün Türkiye'de üretilmektedir.

Bu sırada bazı çelik fabrikaları termal şok problemleri nedeni ile magnezya karbon tuğlada sıkıntılar yaşayınca, Reçine bağlı spinel tuğlalar devreye sokuldu. Ancak 90'lı yılların sonlarına

doğru özellikle potalarda dolomit tuğla kullanma çekici olmaya başladı. Bunun iki temel nedeni vardı. Birincisi daha temiz çelik üretme imkânı, diğeri ise, dolomitin diğerkullanılan malzemelere göre daha ucuz olması. Bu iki temel avantajın yanı sıra potaların soğutulmamasının gerekliliğı ve dolomitin higroskopik özelliğinden kaynaklanacak sorunları aşmak için gösterilecek hassasiyet, dolomit kullanımında dezavantaj olarak görüldü başlangıçta. Ancak şartları uygun şekilde sağlayıp tedbirlerini iyi alan işletmelerde, performansların magnezya karbona göre çok yükselerek çıkması, tercihlerin hızla artmasına sebep oldu. Şu anda Dolomit tuğlanın pota malzemesi olarak yıllık tüketimi 20 bin ton civarındır.

Buraya kadar refrakter tuğlanın geçirdiğı değışim ve gelişim sürecini anlattık; oysa, monolitik refrakterlerde bu süreç çok daha hızlı ve yüksek seviyede yaşandı. 1980 öncesi refrakter beton üretimi hemen hiç yok gibiydi. Monolitik refrakteri çağrıştıran tek şey, şamp masse lafi idi. Dökümhanelerde kullanılan dövme malzemeler hep bu adla anılır. Kalite, tip, üretici firma gibi kavramlar ikinci planda kalırdı. 80 li yılların ortalarından itibaren monolitik malzemede gelişme başladı ve artarak devam etti. Durer ve Remsan gibi sadece monolitik üreten firmaların dışında refrakter tuğla üreticileri de monolitik üretiminin gelişimine katkı koydular. Bugün ulaşılan noktada artık boksit, andaluzit, korund gibi üst kalite hammaddelerin yanında silisyum karbür, zirkon ve grafitin zenginleştirici olarak kullanılmasıyla, özel nitelikli bir çok ürün Türkiye’de üretilip kullanılmaktadır. Bazı monolitikler püskürtme ve dövme malzemeler olmak üzere, artan çelik üretimi ile paralel olarak artmıştır. Kalite ve miktar olarak başlangıçta yüksek oranda yabancı firmalar tarafından elde tutulan iç pazarı yerli üreticilerimiz ele geçirmekle kalmamış ve ciddi oranda ihracat yapmaktadırlar.

Şu ana kadar özetlemeye çalıştığımız gibi, refrakter malzemenin kalite ve yeniliklerin ülkemize taşınması konusunda hızlı gelişimi, aslında çoğunlukla ithal hammaddeye dayalı olarak gerçekleşmiştir. İthalat serbestiliğı ile başlayan dönem refrakter sanayinin gelişmesinin önünü açarken, bugün gelinen noktada, maalesef refrakter sanayi katma değeri en düşük sanayi kollarından biri haline gelmiştir. Kuruluş aşamasında tüm refrakter üreticileri kendi sinter ihtiyacını karşılayacak şekilde planlanmıştır. Filyos ateş tuğlanın Kardemir’in ihtiyacını karşılamak olan birincil hedefinin dışında, diğerk önemli amacı da Karadeniz bölgesi şifertonunu kullanmaktır. Bu şifertonu işlerken yine bölgedeki kömür enerji kaynağı olarak düşünölmüştür. Buna uygun tesis planlanmıştır. Haznedar, Süperateş, Sörmaş ve hatta Konya Krom Manyezit bile 1983 yılına kadar kendi sinterini üretmekte idi. 1983 yılından sonra serbest ithalat ile başlayan süreçte tedrici olarak, özellikle alumina silikat üretimde sinterleme tesisleri fonksiyonunu yitirmiş ve tamamen devre dışı bırakılmıştır. Aslında tam bu dönemde yerel kaynakların devreye sokularak ithal hammaddeye ikame veya alternatif malzeme üreten bir refrakter hammadde sektörü oluşması gerekirdi. Maalesef bunu başaramadık. Hal böyle olunca kendi öz kaynaklarımızı da kullanamaz hale geldik. Bunlardan bazıları önemini yitirdi. Örneğın profillit . Bir talk türevi olan profillit hammaddesinin talk gibi başta refrakter ve seramik sanayi olmak üzere beyaz çimento ve lastik üretimine kadar uzanan geniş bir kullanım spectrumu mevcut. Fakat refrakter sanayinde şu an büyük çapta ana hammadde olarak kullanılması pek mümkün değıl. Oysa 1983-1988 arasında, pota ocakları devreye girmeden önceki dönemlerde, şamot tuğla yerine profillit tuğlalar çok daha üstün performans ile kullanılmakta idi. Ayrıca profillit sinterleme gerektirmeden doğadan çıktığı gibi kullanılan ender malzemelerden biridir. Buna rağmen o sırada, ithalatlal kolayca temin edilen andaluzit ve boksit gibi daha yüksek performanslı hammaddeler profillitin önünü tıkadı. Malatya Pötürge’de bulunan zengin yataklar şimdi refrakter sanayine hizmet veremiyor. Japonlar uzun yıllar kendi profilliti ile yeni ürünler geliştirerek kullandılar. Yakınlarındaki Avustralya’dan temin ettikleri zirkon ile zenginleştirerek

kendilerine özgü birçok kalite geliştirdiler ve uzun yıllar kullandılar. Hem de Çin'e yakın bir ülke olarak.

Kyanit in durumu da aslında benzerlik göstermektedir. Şu an refrakter sanayi A.B.D nin Virginia eyaletinden temizlenmiş işlenmiş ve uygun ambalajda, kullanıma hazır Kyanit ithal etmektedir. Miktarı çok yüksek olmasa da yerli malzeme ile bu ihtiyaç karşılanabilir durumda olabilirdi. Çünkü benzer karakterde kyanit Manisa Demircide mevcuttur. Gerçekten böyle uzak ve maliyetlerin çok yüksek olduğu bir ülkede işlenmiş, nakliyesi çok yüksek olan aracı ve temsilcilere ödenen paylar nedeni ile maliyeti artmış olan bu malzeme yerine, Manisa Demirciden işlenmemiş malzemeyi almaya kalksanız, İstanbul'a nakliye dahil fiyatı bundan birkaç yıl önce hemen hemen aynı idi.

Bitlis'te bulunan amorf kyanit de maalesef atıl kaldı. Hacimsal genişmesi sonucu kalsine edilmesi gerektiği için doğrudan kullanımı pek mümkün olmadı bu malzemenin. Bu yapılmış olsaydı bu gün ithal ettiğimiz birçok malzemenin yerine kullanmamız mümkün olacaktı. O bölgenin bugün çok ihtiyaç duyulan istihdamına katkısı da büyük olabilirdi. Örnekleri çoğaltmak mümkün Mesela Sivas'taki çok temiz, sert kaolenitik şamot kili Erzincan'daki manyezit v.b.

Tüm bu örnekler kendi öz kaynaklarımıza dayalı bir refrakter sanayi geliştirememiş olmamızın tecellisidir. Oysa bunu başarabilmiş olsaydık, bugün refrakter sanayi daha az sorun yaşıyor olabilirdi.

Aslında manyezit demişken bir noktaya değinmek gerekir. Kümaş önceleri sadece sinter manyezit üretmek üzere 1972 de halka açık olarak kurulmuş bir tesis idi.1976 da faaliyete geçmiştir. Fakat 1990 yılında tuğla üretimine başlaması gereksizdi. Kümaş sinter pazarına serbestlik getiren ve tuğla ve monolitik üretiminde rekabeti güçlendiren bir rol oynamalıydı. Kümaş son yıllarda üretmeye başladığı fused manyeziti çok daha önce piyasaya sunabilirdi. Ülkemizin krom cevheri olarak kaliteli, ciddi kaynakları mevcut; bu kaynakları da kullanarak krom manyezit klinkerler üretilebilirdi. Yine bugün kullanılan yüksek kalsiyum oksit ve demir oksit içeren ikincil sinter malzemeler gibi malzemeleri de içeren çok geniş bir ürün gam ile bazik üretimin rekabet ile gelişmesine büyük katkı sağlayabilirdi. Ancak şu an ki durumda Türkiye'de sinter manyezit hammadde üreticisi olmayan firmaların bazik üretim yapabilmeleri, ancak ithal malzeme ile mümkündür. Yani bu konuda % 100 ithalata bağımlıdırlar. Hem hammadde üreticisi aynı zamanda refrakter malzeme üreticisi olmak aslında, işin doğasına ters bir durum. 1983 öncesi ithalatın serbest olmadığı dönemde o zaman devlet sektörü olan Konya Krom Manyezit yok satıyordu. Malzeme almak için çok önceden, hatta bazen bir yıl öncesinden sıraya giriliyor ve ciddi bir peşinat ödeniyordu. Talebin çok fazla, doğal olarak fiyatların da çok tatminkâr olduğu bu durumun sonsuza kadar süreceği tahmin edildi herhalde ve dolayısı ile Kümaş'ın da tuğla üretimine geçmesine karar verildi. Oysa kapalı ekonominin doğal sonucu olan zahiri cazibeyle dolu olan şartların böyle sürmeyeceği aşıkardı

Refrakter sanayi hammadde üretim sektörünün oluşmaması nedeni ile aslında bir ayağı topal yani bir bakıma özürlü bir gelişmişlik yaşamıştır Türkiye'de. Bu özrünü ithalat ile kapatmaya çalışmıştır refrakter üreticileri ve tabii ki büyük oranda dışa bağımlı hale gelmiştir.

Aynı süreçte Avrupa'da yeterli şartlar mevcut olmasına rağmen firmalar maliyet artışları ve pazar daralması nedeni ile sıkıntı yaşamaya başlamışlardı. Bu sıkıntıları gidermek için ilk etapta birleşmeler ve şirket evlilikleri yaşandı. Bu yeterli olmadı küçülmeler yaşandı. Yine yeterli

şartlar sağlanamayınca, kapanmalar başladı. Geçmişte ismi devler arasında geçen birçok firma ortadan kayboldu. Şu an Avrupa'da hepimizin bildiği birkaç büyük firma kaldı.

G.R.Stein,Hepworth derken, üçüncü defa değişen ismiyle Premier Refrakter olarak Vesuvius bünyesinde üretime devam eden İngiliz firması da kapandı ve İngiltere'de refrakter tuğla üretimi çok azaldı. Şu an bilinen büyük üreticilerden Dyson firmasından başka piyasada görünen yok. İtalya'da Sirma üretimi durdurdu ve tesis tamamıyla sökülüp Hindistan'a taşındı. Mittal grup tesisleri satın alarak Hindistan'da faaliyete geçirerek üretim yapmayı planlıyor. İtalya'da şu anda, Sanac firmasından başka büyük üretici kalmadı. Bir zamanların Alman devi Didier, Veitscher Radex ile birlikte küçülmüş olarak, varlığını R.H.I nin bir parçası olarak sürdürmektedir. Amerika'da ise Harbison Walker, A.P.Green ve Narco birleşerek devam ediyorlar. Örnekleri çoğaltmak mümkün.

Avrupa'da refrakter sanayiinde yaşanan küçülmeler kapanmalar, doğal olarak refrakter hammadde sektörünün de kaybolmasına ve birçok tesisin kapanmasına sebep oldu. Örneğin fused manyezit ve alumina üreten tesisler önce Pazar daralması ile karşı karşıya kalıp sıkıntıya düştüler ve daha sonra da Çin menşeli ucuz ürünler karşısında varlıklarını koruyamadılar. Bu süreçte bu gün geldiğimiz nokta ise refrakter sanayi olarak hammadde temininde çok büyük oranda Çin'e bağlı olmamızdır. Bugün sadece Türkiye değil birçok hammadde kaynağı olarak Çin'e bağımlıdır. Çin bu durumu kendi lehine çok iyi bir şekilde kullanmaktadır. Yıllarca 100-140 usd aralığında seyreden boksit fiyatları 2007 yılında önce 200-300 usd aralığına fırladı daha sonra da çok kısa sürede 2008 yılından itibaren anormal hızla artarak 800-850 usd seviyesine gördü. 2008 yılında küresel kriz baş göstermesine rağmen fiyatlar ancak 550 usd seviyelerine kadar geriledi. Manyezit Fused alumina v.b bir çok malzemede de benzer fiyat dalgalanmaları oluştu.

Avrupa'da 2000 yıllarda ayakta kalanlar dolomit üreticileridir. Dolomite mevcut olan talep onları şu an ayakta tutmaktadır. Bunlar R.H.I bünyesindeki Dolomiti Franchi ve LWB firmalarıdır. Haznedar olarak bugünkü durum bizler için henüz bir olasılık iken harekete geçerek, 2003 yılında Makedonya'daki dolomit tesislerini özelleştirme sonrası programı neticesinde hammadde sahaları ile birlikte alarak işletmeye soktuk.

Önceleri sadece sinter dolomit üretimi yaparken 2005 yılında tuğla üretimine geçtik. Makedonya'daki fabrikamızda özellikle Avrupa'ya yönelik üretim yapmaktayız. Dolomit Haznedar olarak Çin'e bağlı olmayan üretimimiz olduğu için bizler için çok önemlidir. Bugün 20.000 ton olan Türkiye pazarının büyük çoğunluğuna hitab ettiğimiz gibi, Avrupa'da da ismi ve kalitesiyle bilinen bir firma olarak varlığımızı sürdürme amacındayız.

Buraya kadar anlattıklarımız refrakter sanayinin gelişim sürecinde bizzat tanıklık ettiğim 40 yıllık sürenin özetidir. Bu gelişme hiç kuşku yok ki; refrakter üretiminin yaklaşık % 90 nını kullanan Demir çelik ve çimento sektörü bazında Türkiye ekonomisine katkısı büyük olmuştur. İthalatın serbest kalmasıyla başlayan boksit bazlı tuğlalar yurtdışından 1800–2200 DM lık fiyatlarla ithal edilmekteydi. Fakat yerli sanayiın boksit bazlı ürünleri istenen kalitede üretmesi ile yurtdışı fiyatlarında büyük düşüşler yaşanmıştır. Aslında refrakter sanayinin gösterdiği gelişimden en fazla yararlanan Demir çelik ve çimento sektörü, bu süreç içerisinde daha sıcak ve daha pozitif yaklaşabilirdi. Bu yaklaşımla birlikte rekabet de daha olgun yönlendirilebilirdi. İlişkilerin teknolojik çözüm ortaklığı şekline dönüşmemesi üzücüdür. Gerçekte bu gelişim sürecinde karşılıklı anlaşmazlıklar ve nefaset cezaları ile dolu madalyonun farklı bir yüzü de

mevcuttur. Bu tür gereksiz davranışlar karşısında yaptığımız eleştiriler hep yanlış bir şekilde refrakter sanayinin korumacılık talebi olarak algılandı. Bu eleştiriye gündeme getirenler bilmelidirler ki; Çin menşeli malzemelere uygulanan anti dumping vergisi Avrupa'nın yani AB ülkelerinin uyguladığı miktarın % 35-40 ı kadardır. Liberal ekonominin önemli kurumlarından ve küresel ekonominin etkili oyuncularından biri olan AB Türkiye'den daha mı çok korunmaya muhtaçtır?

Türkiye'de 1800-2500 DM yani bu günkü şartlarda 1000 Euro fiyatla Yüksek alumina tuğla yurtdışından boksit 120-140 usd aralığında CIF fiatla Avrupa veya Türkiye'ye temin edilebiliyordu. Bu da unutulmaması gereken bir gerçektir. 2007 yılı sonundan itibaren anormal bir şekilde artan boksit fiyatları 800 usd yi gördükten sonra kriz olmasına rağmen ancak 550 usd seviyesine düştü. Bu süreçte bile yüksek alumina tuğla fiyatları 1000 euro gibi satış fiyatlarına ulaşmadı. Çin hükümeti kendi kaynaklarını korumak ve kontrol altına almak amacıyla yıllardır hammaddeler için ihracat vergisi uygulaması yapıyor. Fakat nihai refrakter ürünlerde ise ihracatı teşvik etmektedir. Bu uygulamanın aslında diğer önemli sebeplerinden biri de Çin mallarına uygulanan anti dumping vergileridir. Çinliler refrakter hammaddelerinden aldıkları vergiyi Çin nihai refrakter ürünlerine uygulanan anti dumping vergisi ile, üreticisi zor durumda kalmasın diye desteklemek için kullanmaktadırlar. Refrakter üreticileri olarak bizler bu şartlar altında yüksek fiyatlı hammaddeler ile üretim yapmak zorunda kalıyoruz. Diğer taraftan Çin'den yaptığımız ucuz ithalatın, ucuz olma nedenlerinden birinin de refrakter üreticilerinin ödediği yüksek hammadde maliyeti olduğunun bilincinde miyiz acaba? Çin'den ucuz diye gerçekte ton başına 10-20 usd lik fiat farkları ile ithal ettiğimizde düşülmesi gereken şey sağlanan maddi avantajın asıl karşılığının ne olduğudur. Türkiye'de ton sıvı çelik başına refrakter tüketiminin 20 kg dan bugünkü 8 kglık seviyelere düşmesinde en büyük payın yerli sanayi olduğu unutulmamalıdır. Yerli sanayi olmaması ve ihtiyaca cevap veremez olması durumunda refrakter maliyetinin ne olacağını anlatan örnek yukarıda verdiğimiz boksit tuğla fiyatlarının örneğinde açıkça bellidir.

Dünyada 2009 yılında üretilen yaklaşık 1.1 milyar ton çelik için yaklaşık 11 milyon ton ve Çin'de üretilen 520 milyon ton için ise ortalama 5,5 milyon ton refrakter tüketildi. Bu rakamlar gösteriyor ki, Çin demek hem çelik üretimi hem de bu çelik üretimi için gerekli refrakter tüketimi için işin % 50 si demektir. Çimento Sanayi olarak düşünürsek durum yine aynıdır. Çin dünya çimento üretiminin yaklaşık %50 sini üretmektedir. 2008 yılında 2,9 milyar ton olan dünya çimento üretiminin 1,4 milyar tonu Çin'e aittir. Bunun anlamı da 1,5 milyon ton refrakter tüketimidir. Bu iki sektörün toplam refrakter tüketimindeki payının % 85-90 olduğunu düşünürsek, Çin'in toplam refrakter tüketimi 8-8,5 milyon tondur. Bu kadar büyük pazar ve tüketim aslında çok sayıda refrakter üreticisi anlamını da taşımaktadır. Bu rakamın Çin'de büyük üretici sayılabilecek seviyede 350 civarında firma olduğu, küçüklerin sayısının ise binlerle ifade edilebileceği belirtilmektedir. Bu kadar büyük bir talep ve arzın olduğu şartlarda kalite seviyesinin belli bir yükseklikte tutulması ve bunun sürekliliğinin sağlanması oldukça güçtür. Bu manzaraya bakıldığında Çin'den refrakter malzeme gibi önemli bir ara malın ithalatı aslında başlı başına bir risktir. Bu riski almanın karşılığında elde ettiğimiz avantajın buna değmesi gerekir; bunu iyice değerlendirmek gerekir.

Avrupa'da artan maliyetler nedeni ile sıkıntıya düşen refrakter sektöründe birçok firmanın kapandığını ve sektörün küçüldüğünden bahsetmiştik. Bu noktada yakın geçmişte çok tartışılan "Refrakter sektörünün gelişmemiş veya gelişmekte olan ülkeler için uygun bir sektör" olduğu yönündeki öngörüyü tartışmak gerekir. Küresel ekonominin günümüzde geçerli olan ucuza almaya yönelik satın alma politikalarının hakim politika olması bu öngörüyü destekler

niteliktedir. Günümüzde pek uygulanmasa da refrakter malzemenin kendine özgü performansa dayalı ve değerlendirmenin, kullanıcı teknik personelce yapıldığı bir satın alma politikasına ihtiyacı vardır. Ancak mevcut yürüyen sistemler sadece fiyat üzerine kurulmuşlardır. Bu noktadan baktığımızda Türkiye’de de sıkıntı yaşayan refrakter sanayinin gelişmekte olan ülke konumundan çıkmasının doğal sonucudur. Yahut da bunca sıkıntıya rağmen şirket kapanmalarının oluşmaması Türkiye’nin gelişmişliğinin zahiri bir gelişmişlik olduğu anlamını mı taşımaktadır? Bu soruların cevabını ararken Türkiye’de işçilik maliyetlerinin Avrupa’ya göre çok yüksek olmamasına rağmen Avrupa’nın enerji maliyetli olarak Türkiye’den düşük olması dikkate alınmalıdır. Unutmamalıyız ki; Çin ise herhalde önümüzdeki belki de 50 yıllık bir süreçte bile komik derecede düşük rakamlara çalışacak yüklü bir nüfusa sahip olacaktır.

Önümüzdeki on yıllık süreçte planlanan ve yürüyen yatırımlar realize edildiğinde, demir çelik üretiminin 32-33 milyon tona çıkması muhtemeldir. Bu yaklaşık 250 000 ton refrakter malzeme tüketimi demektir. Çimento sanayi yine aynı dönemde 60-65 milyon ton klinker üretimini hedeflemektedir. Bu üretim de 60 000 tonluk bir refrakter üretimi anlamını taşır. Bu iki sektörün toplamı, toplam tüketimin % 90’ına eşit olduğunu düşünerek, toplam tüketimin 10 yıllık süreçte 350 000 ton civarında olacağını varsayabiliriz. Bugünkü mevcut şartlarda ise bu tüketim 250 000 ton civarındadır. Bu artıştan yerli refrakter üreticilerinin yeterli oranda pay alamaması sektörün çok büyük sıkıntıya girmesine sebep olacaktır.

Türkiye’de, işte bu şartlar altında bile varlığını koruyan, inatla hizmete devam eden bir refrakter sektörü mevcuttur. Refrakter sektörü stratejik özelliği azalmış hatta yok olmuş olsa bile, şuan teknolojik nimetler ile donatılmış bir konfor seviyesini yaşadığımız günlük hayatımızı sürdürmek için mutlaka gereklidir.

Küresel ekonomik krizlerden bizzat krizin doğrudan etkisinin yanında, demir çelik ve çimento sektörlerinin dolaylı etkisinden dolayı, çift taraflı etkiyle karşı karşıya kalarak dezavantajlı bir sektör olan refrakter sektörü, sanayiye ara mal üreten önemli bir sektördür. Türkiye’de uygulanan ekonomik politikalar, örneğin, kur ve teşvik politikası gibi, ara mal üretenler için uygun olmasa da ve şartlar çok zor olsa da refrakter sanayini yaşatmak hepimizin görevidir. Bunun için çevremize bakıp refrakter malzeme olmasa neler olmazdı ve onlar olmasa hayatımız nasıl olurdu diye düşünmemiz gerekir.

ÇELİK SEKTÖRÜNDEKİ SON GELİŞMELER

Levent PEKUYSAL

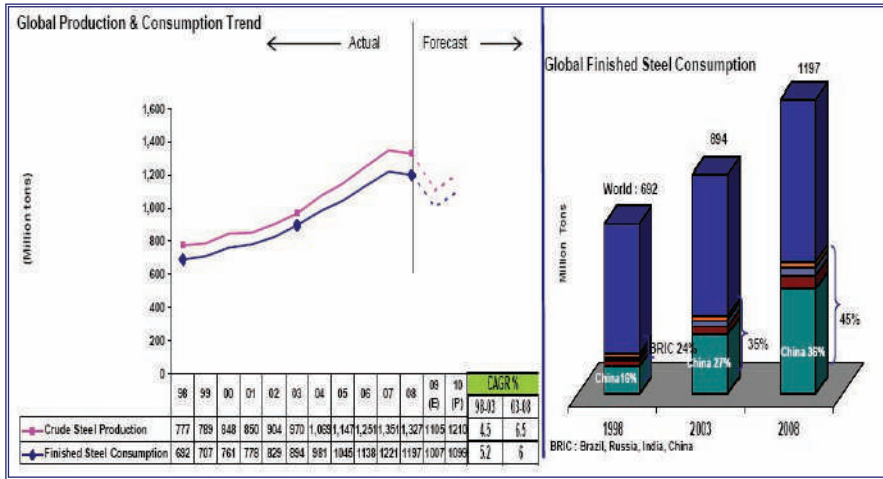
İzmir Demir Çelik Sanayi A.Ş.

ÖZET

Ülkelerin kalkınmışlık değerlendirmesinde Demir-Çelik verilerinin önemli parametreler olduğu kabul edilir.

Demir Çelik üretim ve tüketiminin küreselleşmeyle ulaştığı seviyeler, Dünya, Bölgeler ve Türkiye özelinde bir özet olarak sunulmaya çalışılmıştır. Ayrıca dönemsel tahmin ve beklentiler yansıtılmış bu bağlamda “riskler ve fırsatlar” tartışmasına bir küçük pencere açılmıştır.

DÜNYA ÇELİK GÖRÜNÜMÜ

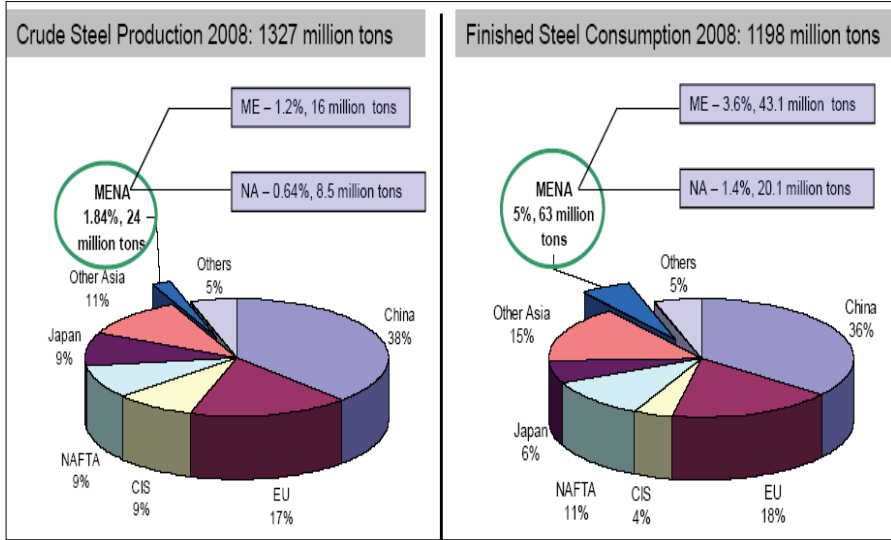


Tablo – 1

Kaynakça: www.iisi.org

Dünya çelik üretim ve tüketiminde büyüme eğilimi 2009 ve 2010'daki gerilemeye rağmen devam ederken BRIC (Brezilya, Rusya, Hindistan, Çin) ülkeleri büyümenin itici gücü olmaya devam ediyor.

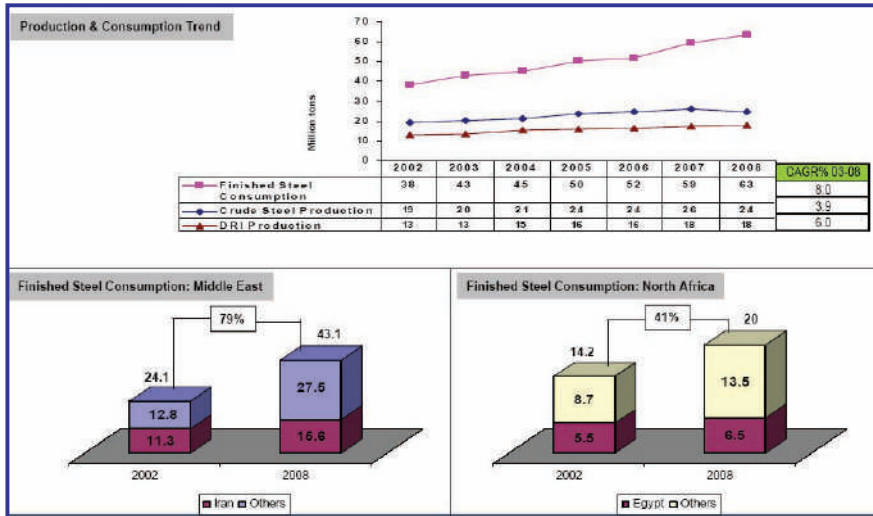
MENA BÖLGESİ ÇELİK GÖRÜNÜMÜ - 1 -



Tablo - 2

Kaynakça: www.iisi.org

MENA BÖLGESİ ÇELİK GÖRÜNÜMÜ - 2 -



Tablo - 3

Kaynakça: www.iisi.org

MENA BÖLGESİ ÇELİK İTHALATI EĞİLİMİ

Ortadoğu ve Kuzey Afrika 2005'te yarı mamul, uzun ürün & yassı üründe 24,4 milyon ton gibi büyük açık verdi. 2008'de bu net açık 30,0 milyon tona yükseldi. 2010 için hafif bir düşüşle 27,4 milyon tona ulaşması bekleniyor.

Products	2005	
	Volume (m.ton)	%
Semi Finished	6.73	27
Long	13.17	54
Flats	4.53	19
Total	24.43	100

2008'de pik değer:
30 mil. ton

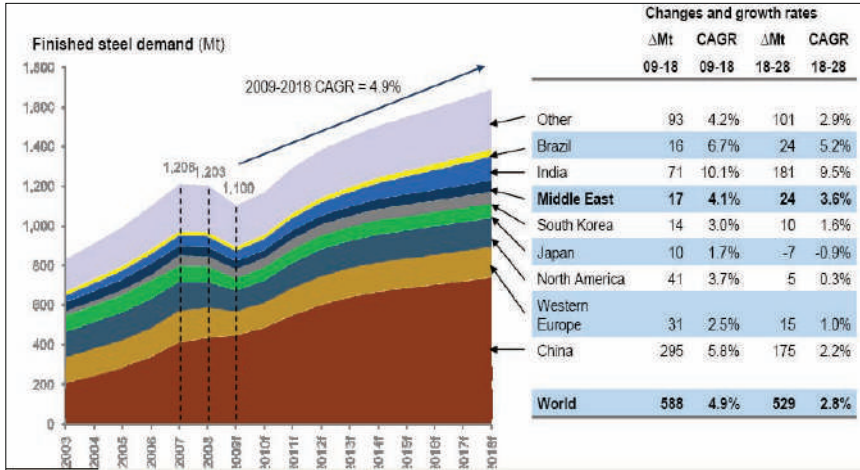
Products	2010	
	Volume (m.ton)	%
Semi Finished	7.6	28
Long	13.52	49
Flats	6.3	23
Total	27.42	100

Tablo - 4

Kaynakça: A strategic outlook for the
MENA steel markets to
2020, report 2008

BÖLGESEL OLASI ÇELİK TALEBİ

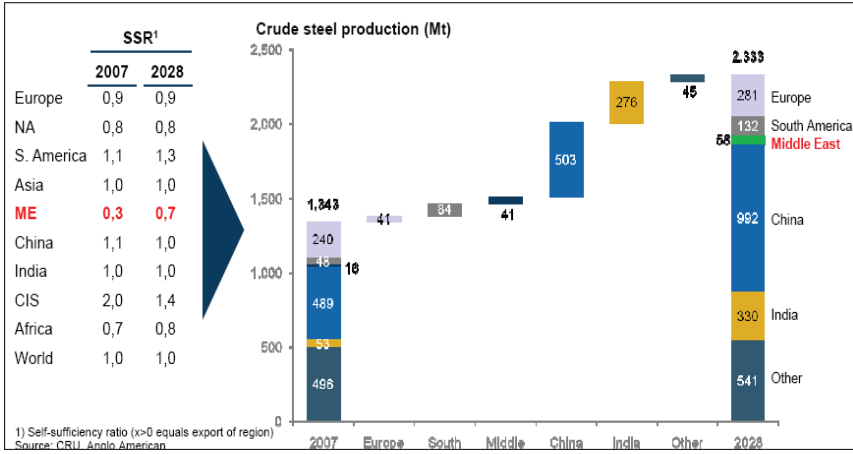
Küresel Çelik Talebinde 2009-2018 dönemi için 4,9%, 2018 – 2028 dönemi için 2,8%'lik ort. Yıllık büyüme oranı beklenmektedir. Çelik sektörümüzü çok yakından ilgilendirmesi nedeniyle Ortadoğu'ya baktığımızda bu oran 4,1% ve 3,6%'dir.



Tablo - 5

Kaynakça: CRU, Anglo American

2007 – 2028 dönemi Dünya Ham Çelik Üretimi özellikle ÇİN ve HİNDİSTAN nedeniyle yaklaşık % 75 artış gösterecektir. Ortadoğu bölgesi çelik kendine yeterlilik oranı yaklaşık 41 milyon tonluk ham çelik üretimi artışıyla önemli seviyeye çıkmaktadır.



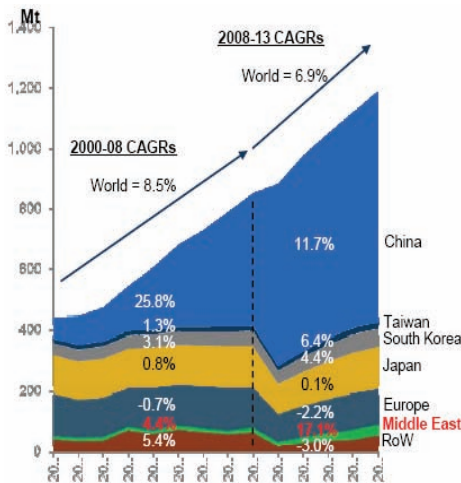
Tablo – 6

Kaynakça: CRU, Anglo American

ORTA VADEDE DENİZAŞIRI DEMİR CEVHERİ TALEBİNDE KUVVETLİ BÜYÜME BEKLENTİSİ

Denizaşırı cevher talebi büyümesinde lokomotif güç BRIC ülkelerindeki kentleşmedir, bununla birlikte 2008 – 2013 aralığında Ortadoğu en yüksek bölgesel talep büyümesini gösterecektir.

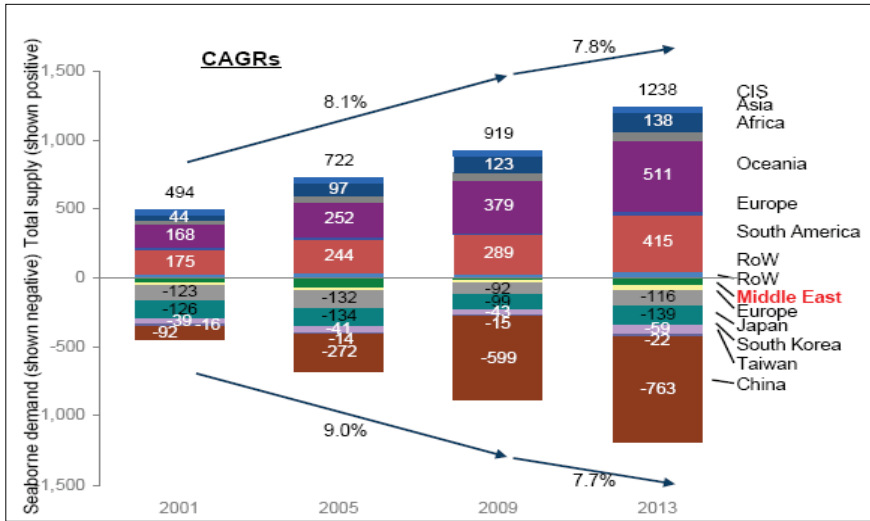
- Çin denizaşırı cevher talebi 2000’da 16%’lık artış gösterirken 2008’de 52%’ye ulaşmıştır.
- 2009’un ilk yarısında Çin dünya denizaşırı cevher talebinin 77,5%’sini oluşturmuştur.
- 2009’un son çeyreğinde bu oranın 60% gerilemesi beklenmektedir. Bunun nedeni diğer pazarlarda da iyileşme olmasıdır.
- Çin demir cevheri ithalatında beklenen büyüme 2008 – 2013 döneminde yıllık 11,7%’dir. Bunun nedeni çelik talebinin artması yerli üretim oranının azalmasıdır.



Tablo – 7

Kaynakça: CRU, Anglo American Macquarie

Denizaşırı demir cevheri talebindeki kuvvetli büyüme, denizaşırı demir cevheri arzındaki büyümeyle hemen hemen karşılanabilecektir.



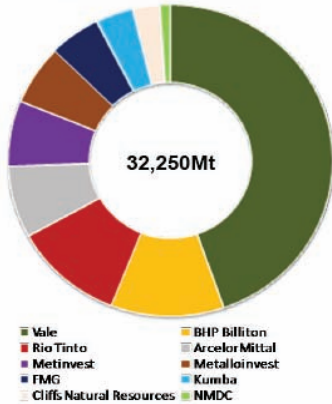
Tablo – 8

Kaynakça: CRU, Anglo American

Parça Cevher rezervleri gittikçe “az bulunur emtia” haline geliyor. Dünya parça cevher rezervleri toplam rezervlerle karşılaştırıldığında daha sınırlıdır.

Estimated total iron ore reserves

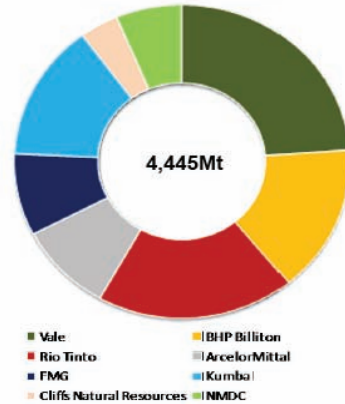
- 38 years at 2008 demand
- 24 years at 2015 demand



Tablo – 9

Estimated lump reserves

- 29 years at 2008 demand
- 17 years at 2015 demand



Kaynakça: AME, Company reports

DENİZ AŞIRI CEVHER TALEP VE ARZI

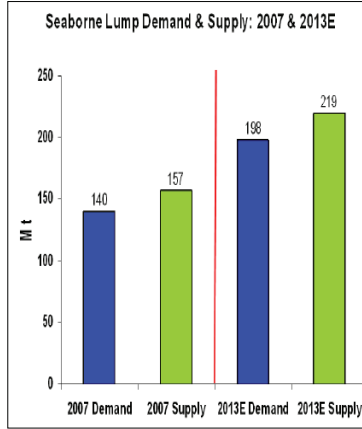
Brezilya: 2007 – 13 için var olan ve söylenen projelerden beklenen arz düşüştü (2007 arz miktarından %50 düşüş görünüyor)

Avustralya : 2007 – 13 için beklenenden daha keskin yükseliş gösteren parça cevher arzı (%90) Parça cevher için beklenenden daha aşağıda kimyasal ve fiziksel özellikler

Hindistan: İhracatı kısıtlamak için ihracat vergilerini artırarak parça cevhere korumacılık uygulaması

Kanada: Projelerin çoğu hala erken aşamada

Kumba (Güney Afrika): Yüksek kalite parça cevher arzı yükseliyor.

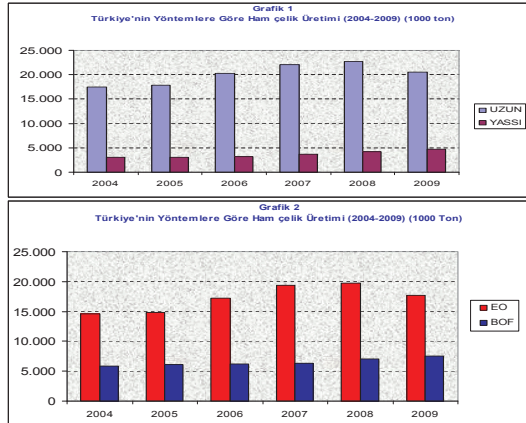


Tablo – 10

Kaynakça: KIO

Tablo 11:Türkiye'nin Ürünlere ve Yöntemlere Göre Ham Çelik Üretimi (1000 ton)

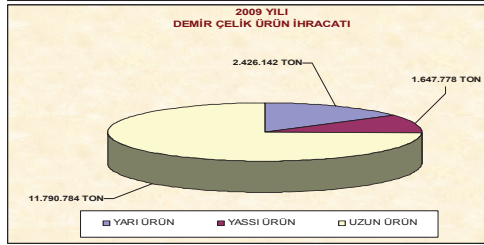
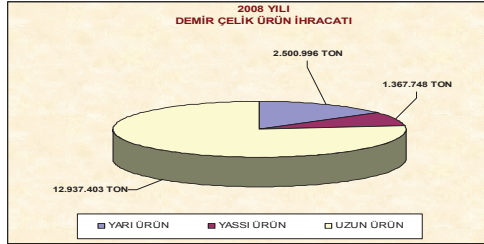
	2004	2005	2006	2007	2008	2009	%değişim 09/08	%pay (09)
UZUN	17.447	17.869	20.302	22.028	22.650	20.540	-9,3	81,2
YASSI	3.031	3.095	3.135	3.726	4.156	4.763	14,6	18,8
TOPLAM	20.478	20.964	23.437	25.754	26.806	25.303	-5,6	100
EO	14.646	14.847	17.252	19.362	19.772	17.741	-10,3	70,1
BOF	5.832	6.117	6.185	6.392	7.034	7.562	7,5	29,9
TOPLAM	20.478	20.964	23.437	25.754	26.806	25.303	-5,6	100



Kaynakça: Demir Çelik Üreticileri Derneği

Tablo 12: 2008 ve 2009 Yılları Demir Çelik Ürün İhracatı

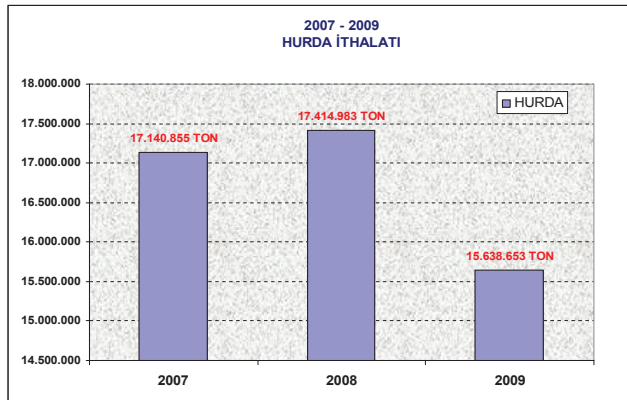
	2008 ton	2009 ton
YARI ÜRÜN	2.500.996	2.426.142
YASSI ÜRÜN	1.367.748	1.647.778
UZUN ÜRÜN	12.937.403	11.790.784
TOPLAM	16.806.147	15.864.704



Kaynakça: Demir Çelik Üreticileri Derneği

Tablo 13: Hurda İthalatı (2007 - 2009)

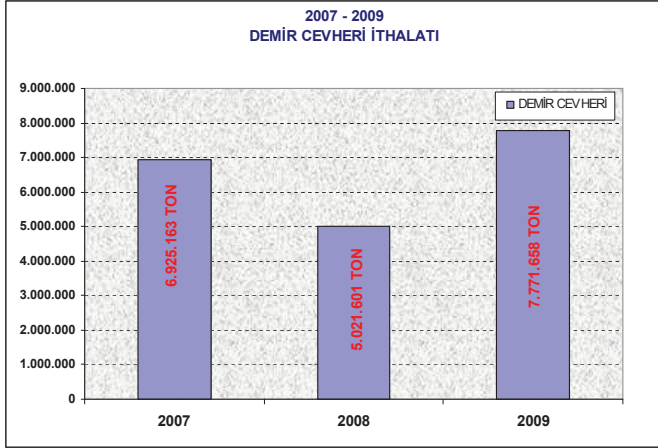
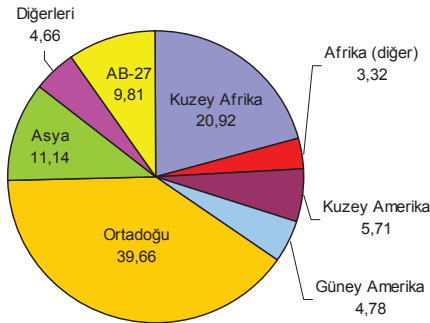
	2007 ton	2008 ton	2009 ton
HURDA İTHALATI	17.140.855	17.414.983	15.638.653



Kaynakça: Demir Çelik Üreticileri Derneği

Tablo 14: Demir Cevheri İthalatı (2007 - 2009)

	2007 ton	2008 ton	2009 ton
DEMİR CEVHERİ	6.925.163	5.021.601	7.771.658

**Tablo 15:** Türkiye'nin Çelik İhracatının Bölgelere Göre Dağılımı (Ç1-2010)

2010 yılının ilk çeyreğinde Türkiye'nin en fazla çelik ürünleri ihracatı yaptığı ilk on ülke şunlardır:

ÜLKE	TONAJ (mt)
BAE	466.668
Mısır	390.631
Suudi Arabistan	257.413
Irak	246.372
ABD	191.191
İsrail	169.855
Singapur	155.414
İran	129.103
Libya	128.107
Fas	103.983

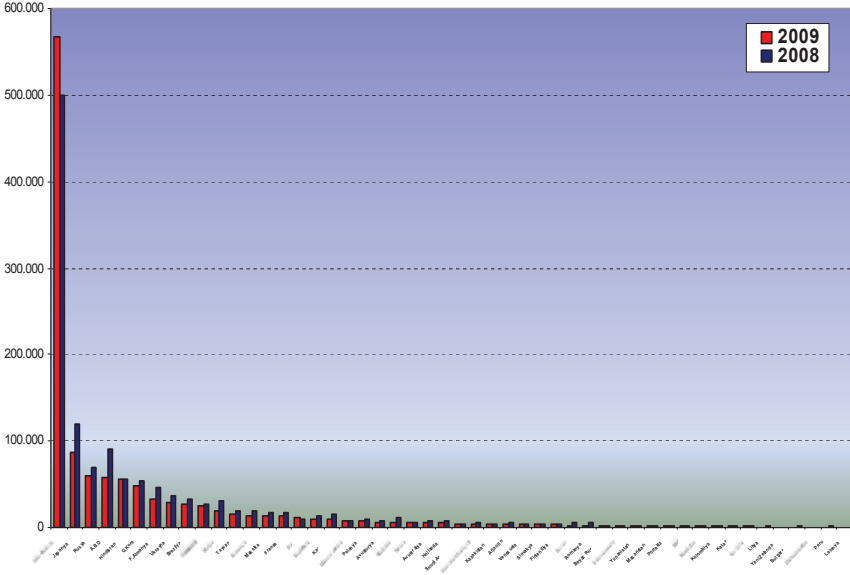
Kaynakça: Demir Çelik Üreticileri Derneği

Tablo 16: 2009 Yılı Ham Çelik Üretim Sıralaması (1000 ton)

Sıra (Rank) (2009)		2009	2008	%değişim 09/08	%pay (09)
1	Çin Halk C.	567,842	500,312	13.5	47.4
2	Japonya	87,534	118,739	-26,3	7.3
3	Rusya	59,940	68,510	-12,5	5.0
4	A.B.D	58,142	91,350	-36,4	4.8
5	Hindistan	56,608	55,085	2.8	4.7
6	G.Kore	48,598	53,625	-9,4	4.1
7	F.Almanya	32,671	45,833	-28,7	2.7
8	Ukrayna	29,757	37,279	-20,2	2.5
9	Brezilya	26,507	33,716	-21,4	2.2
10	TÜRKİYE	25,304	26,806	-5,6	2.1
11	İtalya	19,737	30,590	-35,5	1.6
12	Tayvan	15,747	19,882	-20,8	1.3
13	İspanya	14,300	18,640	-23,3	1.2
14	Meksika	14,172	17,230	-17,7	1.2
15	Fransa	12,836	17,879	-28,2	1.1
16	İran	10,873	9,964	9,1	0.9
17	İngiltere	10,080	13,521	-25,4	0.8
18	Kanada	8,968	14,845	-39,6	0.7
19	Güney Afrika	7,484	8,269	-9,5	0.6
20	Polonya	7,208	9728	-25,9	0.6
21	Avusturya	5,662	7594	-25,4	0.5
22	Belçika	5,636	10674	-47,2	0.5
23	Mısır	5,508	6198	-11,1	0.5
24	Avustralya	5,249	7625	-31,2	0.4
25	Hollanda	5,194	6853	-24,2	0.4
26	Suudi Arabistan	4,690	4667	0,5	0.4
27	Çek Cumhuriyeti	4,594	6387	-28,1	0.4
28	Kazakistan	4,146	4250	-2,4	0.3
29	Arjantin	4,014	5541	-27,6	0.3
30	Venezuela	3,825	4225	-9,5	0.3
31	Slovakya	3,747	4490	-16,5	0.3
32	Finlandiya	3,078	4418	-30,3	0.3
33	İsveç	2,805	5198	-46,0	0.2
34	Romanya	2,699	5035	-46,4	0.2
35	Beyaz Rusya	2,417	2589	-6,6	0.2
36	Lüksemburg	2,215	2582	-14,2	0.2
37	Yunanistan	2,082	2477	-15,9	0.2
38	Macaristan	1,401	2096	-33,2	0.1
39	Portakız	1,400	1400	0,0	0.1
40	Şili	1,302	1523	-14,5	0.1
41	Sibistan	1,097	1662	-34,0	0.1
42	Kolombiya	1,079	1053	2,5	0.1
43	Katar	1,028	1406	-26,9	0.1
44	İsviçre	981	1312	-25,2	0.1
45	Libya	914	1137	-19,6	0.1
46	Yeni Zelanda	765	799	-4,3	0.1
47	Bulgaristan	726	1330	-45,4	0.1
48	Özbekistan	718	682	5,3	0.1
49	Peru	718	1001	-28,3	0.1
50	Letonya	635	635	0,0	0.1
TOPLAM		1,199,162	1,304,184	-8,1	100.0

Kaynakça: Demir Çelik Üreticileri Derneği

2009 YILI DÜNYA HAM ÇELİK ÜRETİM SIRALAMASI (1000 ton)



SONUÇ

- Denizaşırı demir cevheri talebinde itici güç BRIC kentleşmesidir. Ancak 2008-13 periodunda en yüksek bölgesel talep büyümesi Ortadoğu’da gerçekleşecektir.
- Parça cevher ve özellikle yüksek kalite parça cevher gelecek yıllarda “az bulunur emtia” olacaktır.
- 1976’dan beri Afrika demir cevheri küresel müşterilere ulaşmaktadır. Bu durum yükseliştir.
- Çok iyi kalite ürün ve gerçek navlun avantajıyla Afrika demir cevheri Ortadoğu için gittikçe önem kazanacaktır.
- Cevher fiyatlarının yıllık periodlar bazında oluşturulmasından vazgeçilmiş çeyrek yıl bazında geçilmiştir. Kısa dönemli fiyat hareketleriyle piyasalar süprizlere açıktır.
- TÜRKİYE
 - Hammadde - yurtdışı kaynaklar (İTHALAT) = Yüksek Fiyat
 - Enerji - yurtdışı kaynaklar (İTHALAT) = Yüksek Fiyat
 - Pazar - yurtdışı kaynaklar (İHRACAT) = Düşük Fiyat
 - Buna rağmen 2012 için ön görü, yaklaşık 40 milyon ton ÜRETİM kapasitesine ulaşılacağıdır.

OPTIMIZATION SOLUTIONS in the FACILITIES with ARC FURNACES, ECS and RCB TEMP

Rudolf HUBMER

Siemens VAI Metals Technologies

A key requirement of electric steelmaking is to optimize the consumption parameters, thereby permanently reducing operating costs. Achieving this goal requires an optimized balance between the charge materials and the technology used.

Extensive experience is likewise needed to increase plant availability while shortening the interval between bathes. This is the key to precisely optimizing the furnace logistics with the upstream and downstream plants.

Reaching these goals also requires a comprehensive set of optimization solutions.

Siemens VAI Metals Technologies has a distinguished 35-year history in EAF solutions with more than 350 reference plants in the EAF and LF fields. Backed by this expertise, we use our modular systems to design the solution that precisely fits the customers requirements – in terms of technology, electronics and automation.

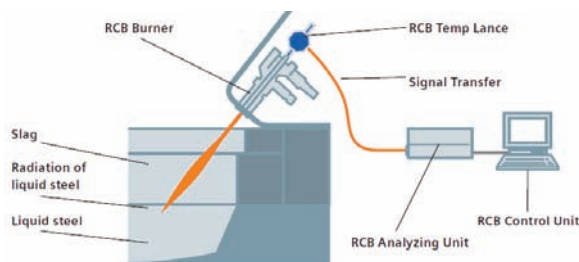
New developments of EAF optimization solutions ranging from pure mechanic to mechatronic (e.g. RCB Temp or SIMETAL LiquiRob for EAF) up to automation solutions (e.g. ECS, SIMETAL EAF Optimization) are described in the following.

SIMETAL RCB Temp

The RCB Temp is a contact-free temperature measurement system together with Supersonic injection technology RCB (Refined Combined Burner). Precise and reliable temperature measurement is a necessity for short cycle times, low energy consumption and precise metallurgical work. The temperature measurement cycle is performed under safe working conditions with short time in between two consecutive measurements.

The RCB Temp has three operating modes:

- burner mode during melt down phase
- lance mode during end of melt down and liquid steel phase
- temperature mode during homogenised phase until tapping



SIMETAL LiquiRob for EAF

With the SIMETAL LiquiRob, Siemens VAI provides a highly flexible robot-aided measuring and sampling solution that gives you the flexibility and reliability needed to ensure uninterrupted, fail-safe and controlled EAF steel production. The SIMETAL LiquiRob replaces mechanical manipulators benefiting from higher availability and easy upgrading and learning of new operations. In many cases it relieves operators from making taking measurements or samples and therefore work in hazardous areas is largely eliminated.



ECS – Offgas System

The ECS (Environmental Care Systems) – Offgas Monitoring system represents a comprehensive solution consisting of the following main components:

1. LOMAS® (EAF) Low Maintenance Off Gas Analyzing System
2. SAM Single Air Measurement of Velocity and Flow
3. Dynamic Process Model using holistic approach

The main advantage of the ECS system is the reaction according to the actual process conditions, respectively the actual off-gas composition and flow.

SIMETAL EAF Optimization system

Siemens VAI provides a sophisticated solution for the EAF process optimization including dynamic metallurgical and thermo-chemical process model package (Steel Expert).

The process models are the heart of the automation system consisting of Steel Expert Charge and Steel Expert Prediction calculating process setpoints (e.g. input of electrical and chemical energy, materials, gases) and the Cyclic Calculation Steel Expert Supervision observing the actual actions taken and calculating the actual state of the system.



The Steel Expert process models have been successfully commissioned in several steel-plants so far, covering operation modes from 100% solid, mixture of solid and liquid, and 100% DRI (continuous feeding where the model controls the feeding-rate). This strongly indicates that the chosen algorithms are adequately describing the actual situation during production, which is the only valid test of an automation system.

The above described solutions give a short excerpt of the huge field of EAF optimization potential. Siemens VAI is able to provide any required solution to optimize your electric arc furnace.

THE SIMELT FOAMING SLAG MANAGER IN OPERATION AT LECHSTAHLWERKE GMBH AND ITS PRACTICAL RESULTS

**Monika BOH¹, Hartmut HOFMEISTER¹, Stefan KÖNIG¹, Arno DÖBBELER²,
Thomas MATSCHULLAT², Detlef RIEGER², Daniel TIESELER²**

¹Lechstahlwerke GmbH, ²Siemens AG

ABSTRACT

The challenge for electrical steelmakers is to optimize production efficiency, energy consumption and environmental protection of the entire process chain. One of the biggest levers in regard of energy and raw materials consumption as well as emissions is the electric arc furnace. Therefore Siemens developed in cooperation with Lechstahlwerke (LSW) the Foaming Slag Manager (FSM) based on a new technology using structure-borne sound measurement. The FSM provides a qualitative determination of the slag height and its distribution between the electric arc and the wall panels and controls automatically the injection of the appropriate amount of carbon into predefined areas of the furnace. Since 2007 the FSM is installed at LSW where it is in operation at both electric arc furnaces. Each furnace has a capacity of 100 mt which results in a production of 1.2 mio tpy. Independently of the product mix which contains reinforcing steel and quality steel the FSM achieved a clear improvement in environmental compatibility of the furnaces with respect to - for example - raw material savings and CO₂ emissions. Based on this excellent performance of the Foaming Slag Manager in the slag phase period Siemens is performing a further development to extend the capabilities of the FSM to the melt down period in order to provide its customers a complete condition based control concept.

Keywords: *Foaming Slag Detection, Carbon Control, CO₂ emission, productivity, Electric Arc Furnace, SIMELT electrode control, structure-borne sound, vibration sensor, foaming slag manager.*

INTRODUCTION

Foaming slag in electric arc furnaces is one of the topics that engage many steelwork operators around the world. Since conventional slag detection methods, such as FFT analysis of the electric current or the directional microphone investigations, have not led to successful detection of the foaming slag height and therefore a complete automation of the electric arc furnace process can not be achieved with these methods.

In order to overcome this drawback, the Siemens Industry Division and its Corporate Technology developed a new method to detect the level or at least the quality of foaming slag in the furnace. This new method was developed and tested in cooperation with Lechstahlwerke GmbH. The completed system called Foaming Slag Manager (FSM) is in operation at Lechstahlwerke at furnace No. 1 (since 2007) and at furnace No. 3 (since 2008). In different publications [1-5] the topic of this special development was reported.

The objective of the development of the Foaming Slag Manager is to achieve a complete and stable covering of the steel bath and the electric arc with foamy slag. This can lower the

energy loss due to a reduced radiation to the panels and hence reduce the energy input. The carbon consumption can also be reduced significantly because each carbon valve is individually controlled by a Fuzzy controller and feeds only the needed amount of carbon to achieve an optimal slag covering. We call this a dynamic and condition based carbon control.

The successful commissioning of the carbon control at the arc furnace No.1 and 3 of Lechstuhlwerke GmbH resulted in a significant reduction of carbon consumption and a lowering of the energy input. This results in an increase of the production and a considerable decrease of CO₂ emission.

Our vision is to extend this successful system to the scrap melt down period in order to develop a fully condition based and dynamic control of the complete furnace process. The first results are extremely good, so that an entirely full automated arc furnace operation seems to be possible in the near future.

1. Technical Partner Lechstuhlwerke GmbH

The technical partner in the program, as mentioned before, is Lechstuhlwerke GmbH in the south of Germany near Munich. LSW operates 2 arc furnaces with a tapping weight of 100 mt, 2 ladle furnaces, two VD plants, two 4 strand billet casters with a casting range of 130 – 240 mm squ., and beside the melt shop also a rolling mill.

The foaming slag detection and carbon control unit is installed at both arc furnaces. Description of the characteristic data:

- Product mix 2008: 35% reinforcing bars, 65% SBQ grades
- Average 60 min. tap to tap time
- Tapping weight 85 - 100 mt depending on VD-treatment
- 2 - 3 bucket operation
- Capacity of arc furnace transformer: 82 / 87 MVA
- Electrode dimension: Ø 550 mm
- Dynamic compensation plant (SVC)
- Burner system with multi-point carbon injection
- Siemens SIMETAL^{CIS} SIMELT electrode control system

Facility of Lechstahl GmbH

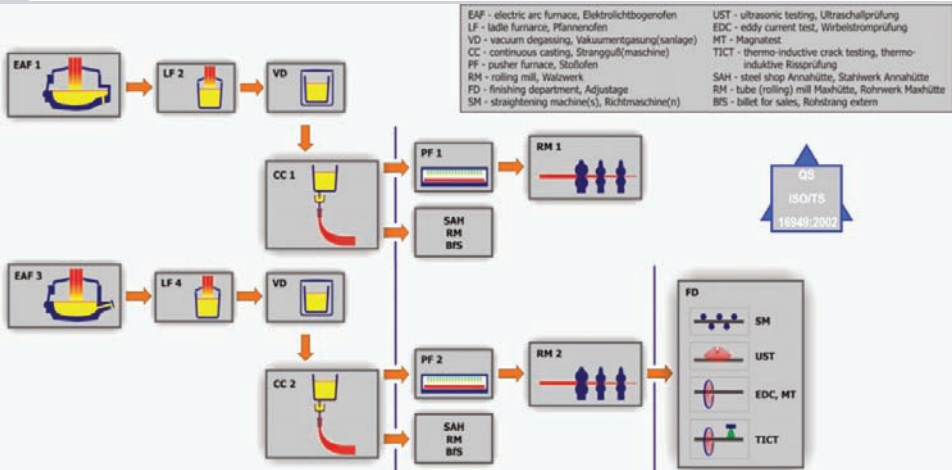


Location: Meitingen, Bavaria, Germany
 Employees: 750
 Production 2008: 1.182 mio t quality and reinforcing steel



Page 3 Conference Contribution: INNOVATION IN EAF AND IN STEELMAKING PROCESSES, May 2009, Boh, et al. © Siemens AG

Production flow at Lechstahl



Production flow

Page 4 Conference Contribution: INNOVATION IN EAF AND IN STEELMAKING PROCESSES, May 2009, Boh, et al. © Siemens AG

2. Installation of Foaming Slag Manager

The foaming slag detection and carbon control unit is installed in the following manner:

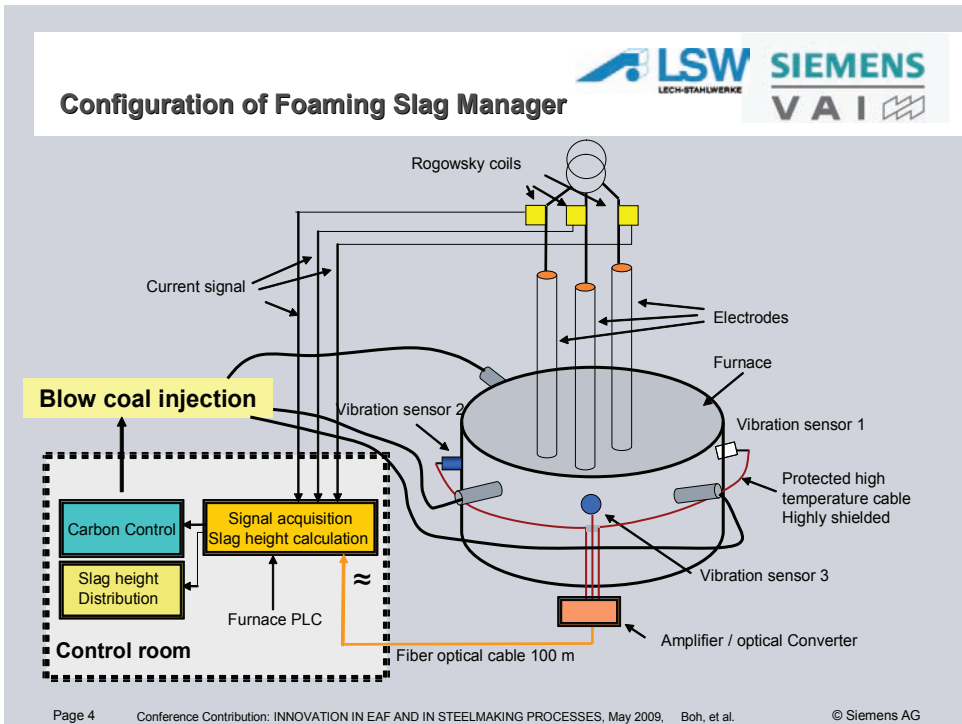


Figure 1: Installation of SIMELT FSM at arc furnace No.1 and 3 of Lechstuhl

As shown in Fig. 1 three sensors are being used. Vibration sensors were attached to the furnace panel opposite to the three electrodes, which are welded to the panel beforehand with an adapter plate. On the next figure an example for the actual installation of a single sensor, the electric system and the visualization of the foamy slag distribution is viewed.



Figure 2: Example of the sensor installation at the furnace, the electric system and the visualization of the foamy slag distribution

In addition to the measuring instruments of the previous slide, the current signal of the SIMETAL^{CS} SIMELT AC closed-loop electrode control system was also measured in order to be able to investigate the FFT method, too, which until now is the common system on the market.

3. Principle of foamy slag detection by structural sound detection

The electric arc serves as the acoustic source for determination of the height of the foaming slag. As the generation of the sound cannot be measured at its source itself, the current signal is used as a reference signal for the subsequent evaluations. Therefore the signal at the furnace wall acts as a damper of the generated signal. The attenuation depends on the foaming slag height, as the vibration transmission path, partly through the gas phase and partly through steel phase, is strongly affected by the slag height, as shown in Fig. 3.

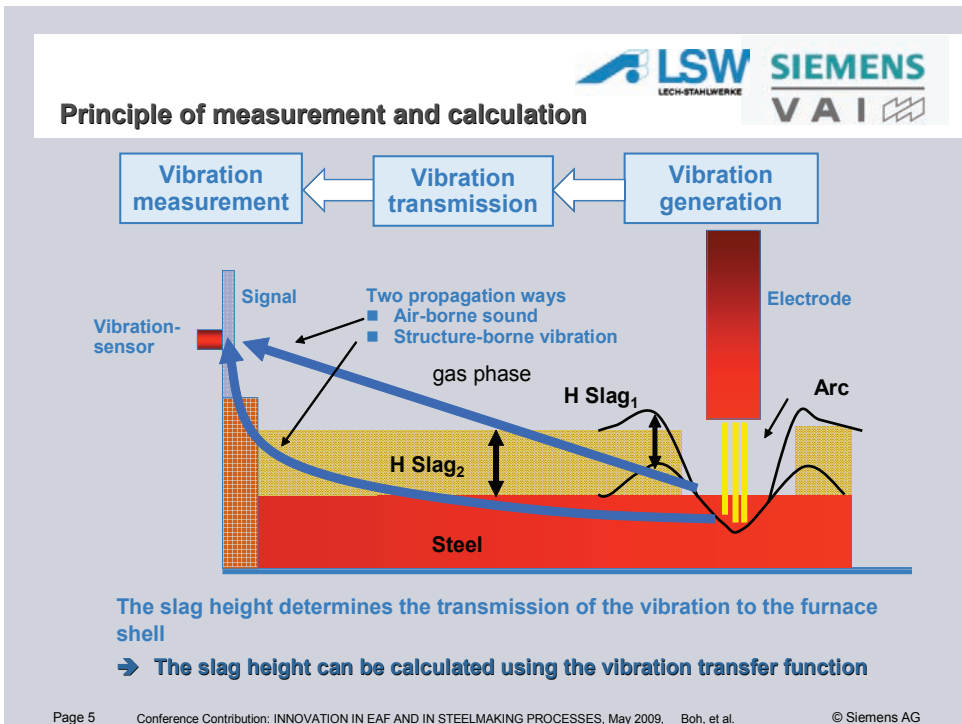


Figure 3: Principle of the foamy slag detection by using structure borne sound technology

The great advantage of this method is to determine the slag height not only directly around the electrodes, but particularly in the complete area between the electrodes and the furnace shell. This one-dimensional view is actually extended by the FSM to a two-dimensional measurement of the slag height distribution. This is outlined in Fig. 4, which shows that due to the mounting of three sensors opposite to the corresponding electrodes the slag height can be determined independently in three zones of the furnace. Thus a spatial distribution view of the slag height can be generated, as displayed in the visualization of Fig. 2.

The determination of the spatial distribution of the slag height provides the advantage to analyze the process, e.g. to detect and analyze inhomogeneous furnace settings. The system reveals, when regularly an inhomogeneous distribution of the slag occurs due to displaced fluid flows or cold regions.

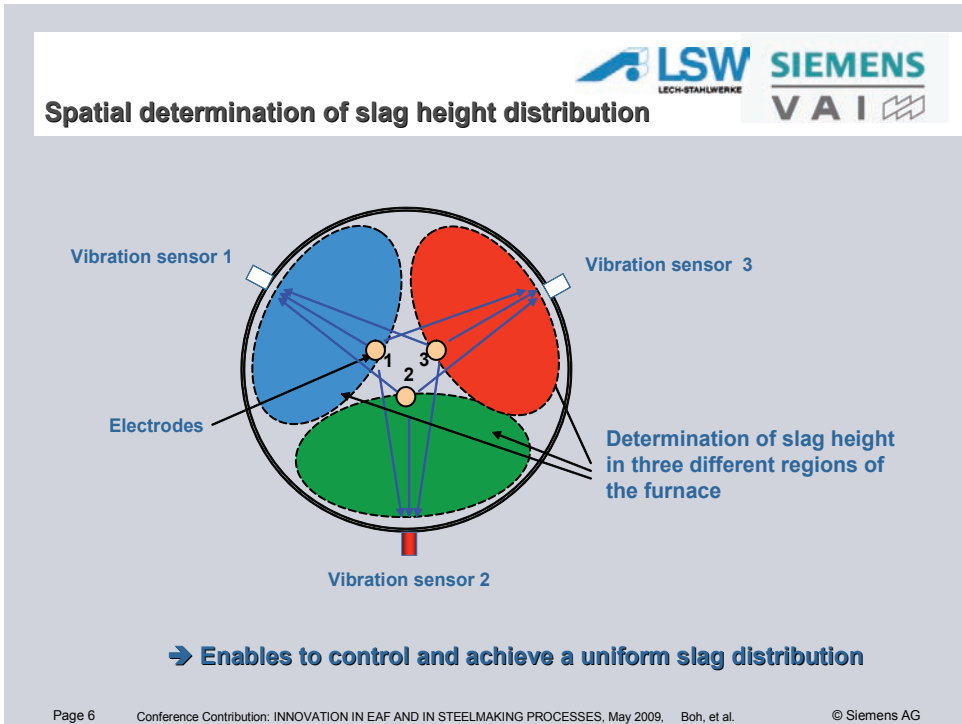


Figure 4: Determination of the spatial distribution of the foamy slag height by using three sensors and observing the slag height in three different regions.

But the real improvement of the correct spatial measurement of the slag height is to regulate the carbon injection by an individual control of the carbon valves in order to achieve uniform slag distribution.

4. Control concept for carbon injection

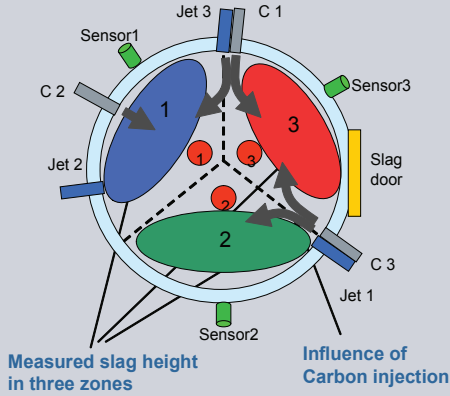
For the regulation of the carbon injection a control system based on a Fuzzy algorithm was developed. This allows to implement easily appropriate membership functions for the slag height deviation from a reference value, carbon valve inputs and finally to define action rules. As shown in Fig. 5 this can be adapted to the specific situation of the furnace configuration at Lechstahlwerke, where the carbon injection valves influence 1 or 2 furnace zones. For example carbon valve 3 influences both slag zones 3 and 2, whereas valve 2 influences mainly zone 1. So each carbon valve is controlled individually from the related level of slag in the referring zone of the furnace.

As the used carbon valves are not designed for a continuous analog control, the output signal is transformed into a pulsed width modulation which yields in an appropriate carbon supply.

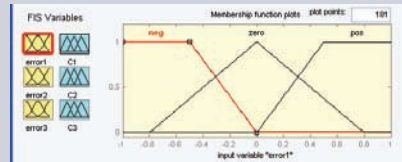
Condition based carbon injection valve control

Fuzzy Controller with influence rules

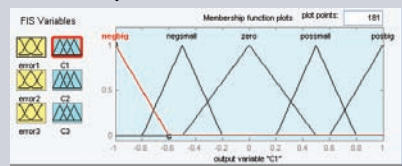
- Individual control of each carbon valve
- Adapted rules for configuration at LSW



Deviation from reference slag height



Rules for carbon injection



➔ **Condition based carbon injection values for each valve**

Figure 5: Control concept for carbon injection based on a Fuzzy controller

Fig. 6 shows the possibilities to define different periods for slag control by blowing carbon into the furnace.

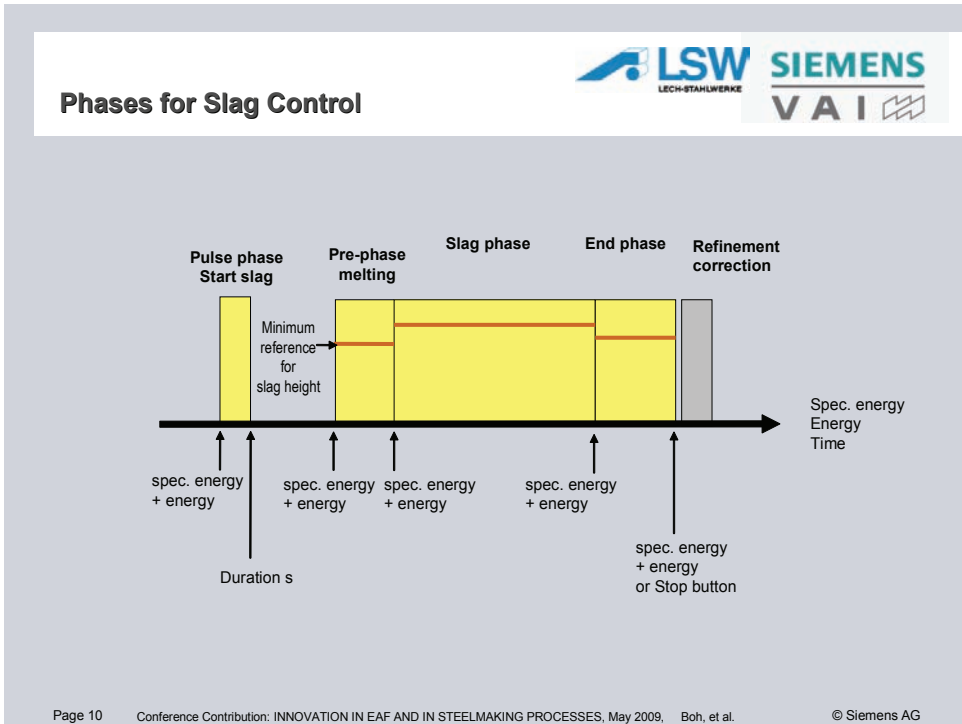


Figure 6: Defined periods of carbon control

The system starts with a carbon pulse for a certain time (pulse phase) and then proceeds to the slag period which is divided in a pre-period, a main slag period and an end period. After that the operator starts the refinement, when needed. For the different periods appropriate reference set points for the slag height levels can be defined and stored in the system, which is very important for different steel grades and for different furnace situations like cold furnace, new lining etc.. The onset of the phases is controlled by defined specific energy and energy values. Thus the system is independent from the number of scrap buckets charged into the furnace. All defined values are stored as parameters in different recipes created for each steel grade. At Lechstahlwerke two recipes are currently in use.

5. Results with carbon control and benefits

The commissioning of carbon control started in February 2007 for furnace No. 1 and 2008 for furnace No. 3. From this time on the control is activated and in operation.

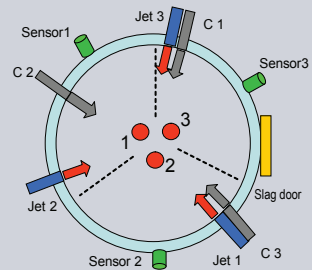
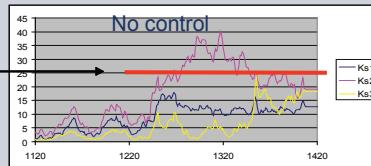
The objective is to achieve an uniform and optimal slag height distribution for all 3 zones by applying a condition based and appropriate carbon injection. Therefore only the amount of carbon, needed for the defined reference slag height, is supplied.

Operation of slag control

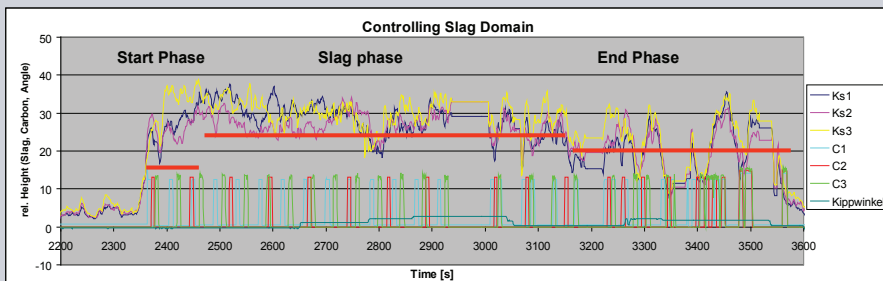


Objective:

Uniform and optimal slag distribution for all 3 zones



Valve control using pulse width modulation



Page 11

Conference Contribution: INNOVATION IN EAF AND IN STEELMAKING PROCESSES, May 2009, Boh, et al.

© Siemens AG

Figure 7: Carbon control with SIMELT FSM

In Fig. 7 one example of a slag height measurement without control is displayed and compared with an example showing the effect of the FSM control by a pulse width modulated injection. It can be seen clearly that in case of a controlled start period as well as slag period, the slag is distributed uniformly and close above the defined reference value. During the end period slag is being partly poured out by tilting the furnace.

After only two weeks with the FSM control algorithm in operation, improved results could be discovered compared to a four month period before.

- Reduction of Power on time of approx. 8 %
- Reduction of the injected carbon of approx. 12 %
- Reduction of energy and specific energy of approx. 2 %
- Stable furnace operation due to arc stabilization
- Reduction of power off time, therefore increase in production time

At the end of about one year of experience the evaluation of the carbon consumption showed a drastic decline independently of the product mix which contains reinforcing steel and quality steel for both furnaces. This implies a significant improvement of raw material saving and thus an appreciable reduction of the CO₂ emission. The values will be explained in the conference talk in detail.

It can be stated that the FSM achieved a clear improvement in environmental compatibility of

the furnaces in respect to - for example - raw material savings and CO₂ emissions. This makes this system, in addition to its potential for cost savings, to a “Green Product”.

6. Outlook: Investigation of melt down period

After the successful development of the carbon control it was self-evident to investigate the possibilities of detecting the scrap composition and the melt down behavior of the charged scrap with the same installed equipment. The melting down period has - as everybody knows - a higher leverage (figure 9) since the process time is longer than the superheating and foaming slag time.

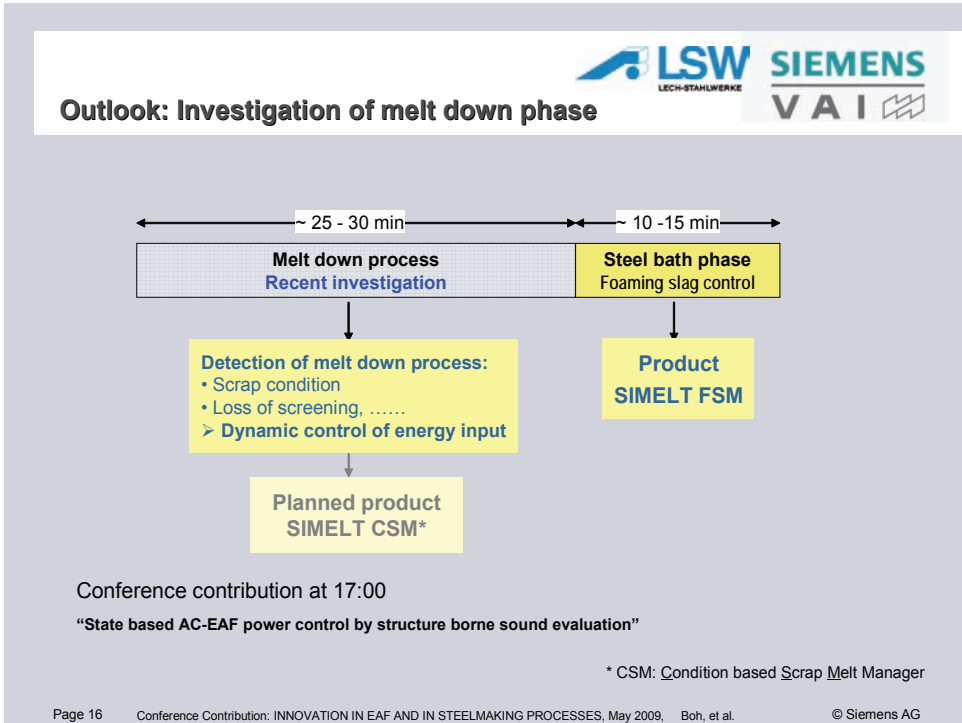


Figure 9: Time distribution of the different furnace periods at LSW

Recent investigations showed that valuable informations like scrap conditions, loss of screening and other features can be detected by structural borne sound evaluations. Thus a new product called SIMELT CSM, Condition based Scrap Melt Manager, is under development. It will control the energy input during the melt down period dynamically and condition based. More and more it seems to be possible to operate the furnace in an entire automatic mode.

7. Summary

The operation of the foaming slag manager at Lechstahlwerke shows remarkable results in saving consumables, especially carbon, as well as stabilizing the furnace operation. This results in an appreciable reduction of CO₂ emission. The SIMELT FSM (Foaming Slag Manager) is

either available as module of the SIMELT electrode control system or as stand alone product, which also fits to other controllers or furnace automation systems than those of Siemens. Due to a future inclusion of the melt down period, a dynamic and condition based process control is appearing at the horizon. Also a further reduction of emissions is anticipated.

8. Literature

- [1] Foaming slag in more dimensions – A new detection method with carbon control
Wichert, W.; Matschullat, Th; Rieger, D.:
AISTECH May 2007; Indianapolis; USA

- [2] New method of measuring the level of foaming slag in arc furnaces – or foaming slag in more dimensions
Matschullat, T.; Wichert, W.; Rieger, D.; Krüger, K.:
Seminario de automacion da ABM; plenary report; October 2007; Porto Alegre; Brasil

- [3] Slag detective
Matschullat, Th.:
Siemens; Metals and Mining 1-2006; page 29-31;

- [4] The electric arc furnace fully under control.
Wichert, W.; Matschullat, Th; Rieger, D.:
4th. China international steel congress; April 2006; Beijing; China

- [5] Foaming Slag and scrap melting behavior in electric arc furnaces –
A new and very precise detection method with automatic carbon control
Matschullat, T., Rieger, D., Krüger, K., Döbbeler, A.
9th European Electric Steelmaking Conference, Krakow Poland, May 2008

FUTURE CHALLENGES of a GLOBAL PLAYER in the REFRACTORY BUSINESS

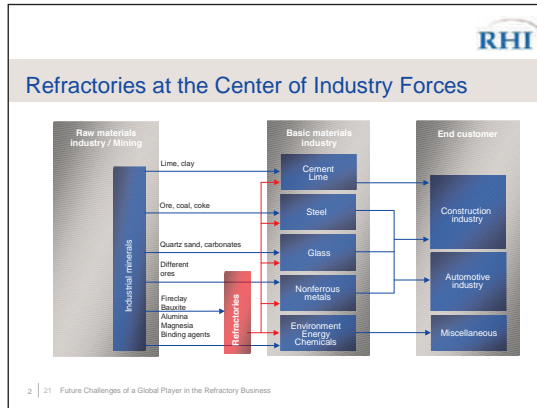
Ferdinand Shüssler
RHI - İlk-San Refrakter Tic. Ltd. Şti.

Challenges in the future require a good analysis of today and the past and a steady attention to new trends and changes.

In 2008 and 2009 we had clearly to face the strong link between refractory producers and the steel industry. The decline in the steel production caused a comparable decline in the refractory production. The increase in the steel production from last June onwards led to the grotesque situation that for instance lead times for refractory products turned unreasonably long.

When we talk about refractory materials today, we see high quality ceramic products that are indispensable in high temperature industrial manufacturing processes.

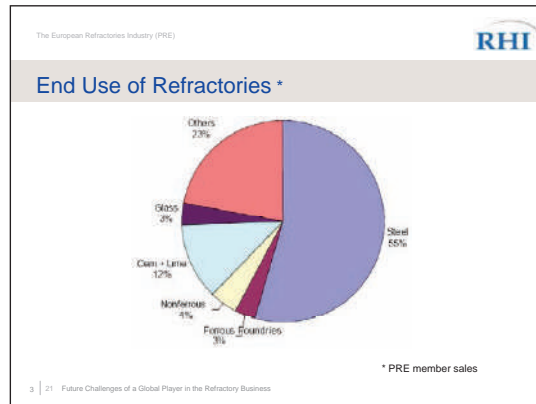
Our industry is positioned between the industrial mineral industries and the important basic material manufacturing industries (slide 2).



The basic material manufacturing industries, in turn, depend to a significant degree on the end customer requirements in the construction, automotive, and machine engineering industry, as well as numerous specialized application areas.

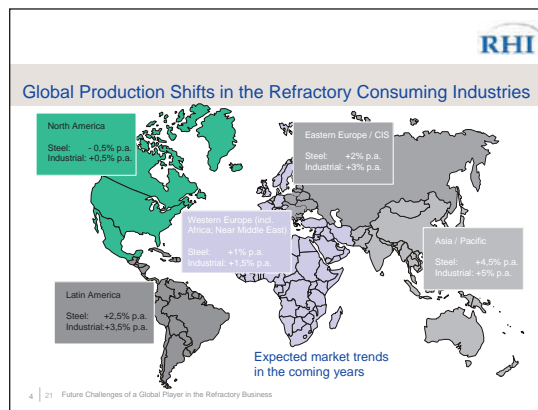
Globally, the value of the refractory market is estimated at €15 billion and shows only limited overall growth.

How the refractories break down into individual applications, can be seen from the following slide.



The yearly decrease in the specific refractory consumption per ton of product in all of our customer industries in general is due to the technological progress in the development of refractory materials, as well as in the processes which require them.

During the next years the areas of interest with significant growth rates within this limited range will be Asia Pacific, Latin America, Eastern Europe and the CIS (slide 4).



As a consequence of the strong globalization of the basic material manufacturing industries, with their focus on the most economical production sites and the most populous regions, a shift of the global industrial production from Western Europe, North America, and Japan to other Asian countries, Eastern Europe, the Commonwealth of Independent States (CIS), and Latin America might be expected.

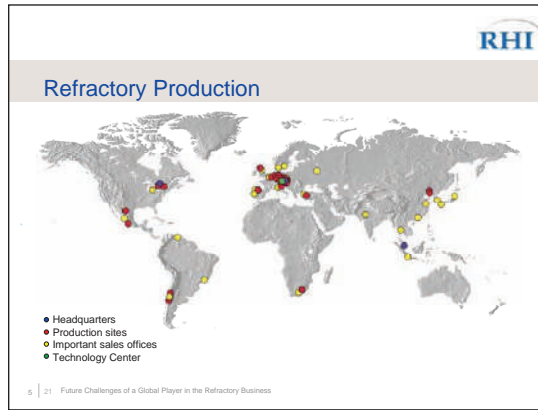
China is already the largest producer of steel and cement and remains the driving force of global basic material manufacturing industry growth.

Energy costs and ore resources will determine the future investment sites for nonferrous metals and the aluminum industries. The highly developed industrial countries will increasingly concentrate on innovative products and production processes or will limit themselves to serving local needs in the commodity sector.

In addition, the aforementioned energy and logistic costs also play an increasingly important role. Unilaterally implemented measures such as the Kyoto Protocol as well as the REACH initiative will result in further capacity reductions in the highly developed industrial countries for the basic material manufacturing industries. For supplier industries such as the refractory industry, this will also mean further capacity reductions in North America and Western Europe.

In Eastern Europe, the basic material manufacturing industries has become privatized; thereby, excess capacities had to be reduced in the corresponding structural changes.

Today many refractory companies are monitoring these trends and – unless they have not done it so far - establishing production capabilities in the growth markets, especially in China (slide 5).



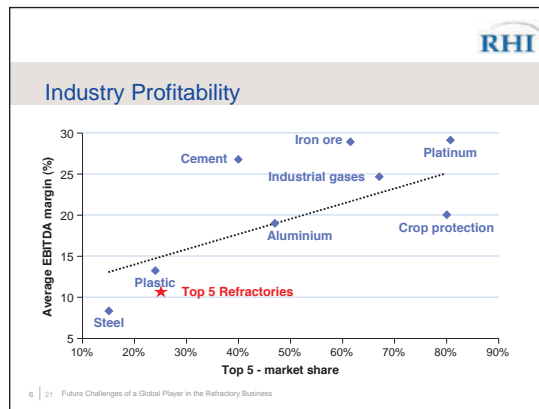
In addition, massive investments were done in the expansion of the refractory industry in China that are ultimately reinforced by regulatory measures, such as export licenses for raw materials, different treatment of value-added tax reimbursement for exporting finished products, and raw materials.

Even though the U.S. Dollar has regained some part from the previous weakness, the Euro is still too strong to avoid a further shift of competitiveness to China at the expense of European production sites.

Accordingly, there will be a massive change in global product streams both in terms of raw materials and ready-made products in the refractory industry.

Ultimately, the innovation of refractory products and systems and logistical costs of flexibility in the commodity sector will determine the future output of every site.

Economically in spite of massive changes over the past years, the refractories industry continues to remain in the lower segment of industry consolidation, which traditionally has a significant impact on the profitability of an industry (slide 6).



Furthermore, with the strong dependence of the refractory industry on Chinese raw materials, which continue to be subject to numerous state regulations as already mentioned before, the problematic "sandwich" position of the refractory industry in the entire industrial context is more evident.

The principal aim of the refractory producer covering the whole range of refractory applications is to be customer focused in all of the activities demanding at least some of the following success factors and core competences:

- Business units organized by customer industry and in special cases with regional structures and additional global key account management, depending on the level of consolidation of the customer.
- Developing specific business models for customer requirements ranging from tailor-made refractory products to package solutions that include services and machinery from contract business to full line services.
- Focusing on customer processes to guarantee optimized individual solutions.
- A global, logistically optimized production concept with plants in the most important market regions and in close proximity to customers.
- A consistent raw material strategy for the product portfolio with a balance between own raw material sources and globally sourced materials.
- A constant approach in the continuous development and improvement in the product and process quality, comprising manufactured goods as well as services.
- An innovative research and development programme to extend the technology leadership through corporate research supplemented by regional development groups in the main customer regions like Asia Pacific, China and the Americas to flexibly react to the regional demands.

Let us look at some examples.

Our dependency on essential industrial minerals from China that to date has grown to a significant extent must be critically assessed both from the cost perspective and the strategic supply security.

But China's economic growth has taken a heavy toll on the environment: poor air quality, water

pollution, water shortage, poor health and safety standards are the norm. Another negative factor is the highly inefficient use of natural resources. Energy efficiency for instance is four times lower than in Europe. Refractory raw materials mining and treatment are far from any modern standard of sustainability (slide 7).



Refractory suppliers, refractory producers, and their customers will have to determine for themselves to what extent they will accept this dependence.

Backward integration to an economically priced source of raw materials remains a competitive advantage and will continue to be the case in the future.

In this case the activities will be focused on:

- Cost-optimized mix of purchased and self-produced raw materials.
- Development of special raw materials and continuous upgrading of own raw materials.
- Long-term orientation of production programs to the location of the raw material reserves and the status of the deposits. Strategically this means constant investment in mining operations.
- Modern, efficient mining processing and production operations that meet ecological and safety requirements to cover all legal demands.

The influence of raw material prices on cost plays an extremely important role in the refractory industry.

While the raw material proportion of refractory functional product costs may be less than 30%, it can be as high as 80% or more in unshaped products. Therefore, raw material price increases have a direct and immediate effect in the final product cost.

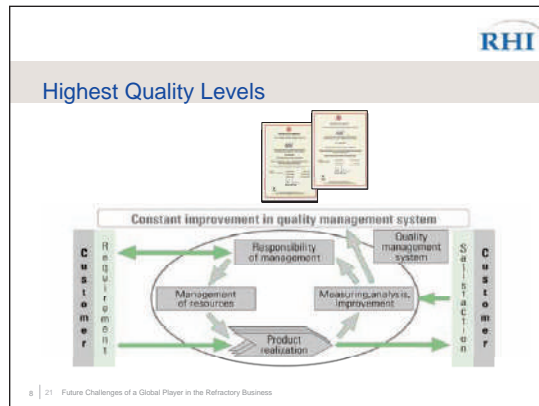
Whilst some refractory manufacturers have quite a high degree of self supply, it is not possible to react completely to currency exchange fluctuations and market price changes by adapting the raw material production program.

Further cost factors including energy price increases, road pricing, and ecological taxes must also be taken into account.

Additional factors that influence the price situation are CO2 regulations due to the European

Kyoto protocol as well as the European REACH initiative that currently cannot be accurately estimated.

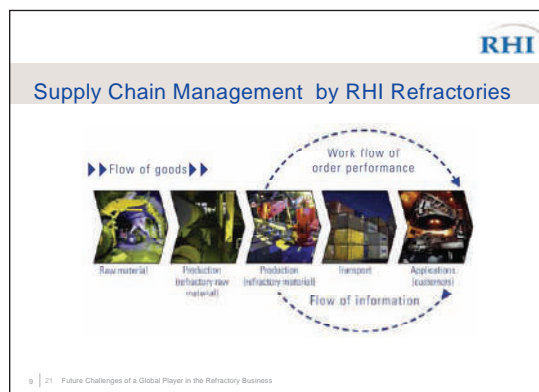
In the era of ISO 9001 and ISO 14001 certifications, consistency in raw material quality, refractory manufacturing processes and the related services are an absolute requirement and a prerequisite to ensure the refractory products fulfill their function in the various customer process applications (slide 8).



With respect to the current refractory material production processes much effort is made to continuously improve processes and the equipment used for product manufacturing and the design of tailor made equipment that cannot be purchased off the peg.

This means intensive investment in process development with a major focus on mixing, pressing and firing, which are crucial for the refractory product quality.

The requirement for supply chain management optimization that extends backwards from the final customer to the raw materials producer has increased considerably in the past years (slide 9).



Initiated with the just-in-time deliveries to the automotive industry, the pressure to reduce working capital has extended to the refractory sector from the steel industry. Since customers

continue to demand higher degrees of flexibility and innovative logistics solutions for ready-made products, optimized supply chains are of increasing importance in the refractory industry.

From supplier assessment, reliability and flexibility play an ever more significant role. This we could see very clearly during last year's economic crisis. Firm orders were cancelled and reactivated later with big pressure on anticipated delivery dates.

Overall, the aim is to establish an optimal position with the lowest possible supply risk in a balance with in-house production and external purchasing of raw materials and products and the best option between conventional warehousing, delivery and full line services for the customer.

The consolidation processes within the customers and our industry let us face new challenges in making new business. The internet for example not only changed the life of the endusers but also enables us to change the ways to do business.

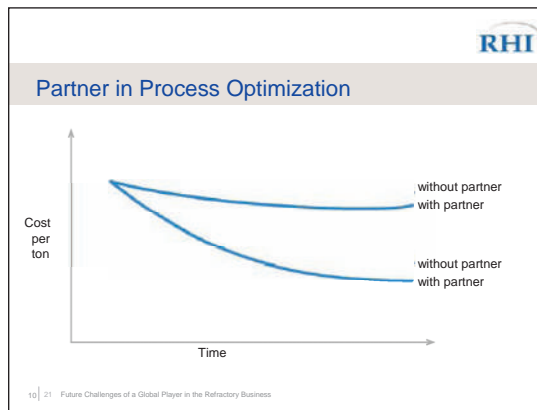
In principal the internet is accepted as a possible way to purchase products, at least in our customers industry.

Today the interests of ourselves and of our customers focus more on information gain and exchange, e.g. a place to seek product information and solve questions. Refractory market places are a future wish of our customers. However, they will only be a place for commodities, and not to supply added value.

Managing the supply chain in full-line services will gain more importance.

Depending on the refractory consuming industries, we expect an increase in strategic partnerships to provide the whole refractory competency and contract business for special equipment always having in mind the development of costs per ton and consumption per ton.

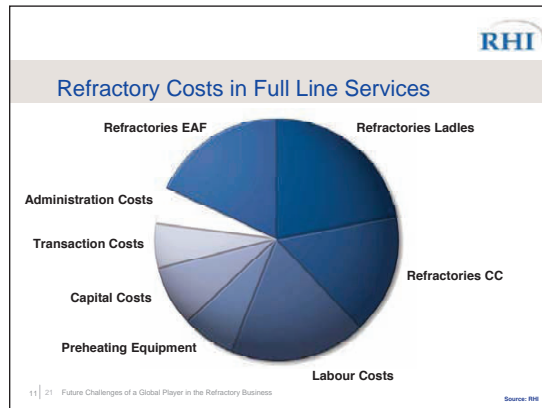
And as you see it will be a benefit for our customers not only when prices constantly decrease but also when product and service prices increase (slide 10).



From experience we know of specific customer features that influence our business. Each of these customer features requires its own portfolio of performances referring to customized

solutions, logistics, products, engineering, shopfloor services and financial terms.

Similar to our concentration on refractories our customers e.g. the steel plants concentrate on their core business that is steel making. Competent refractory partners shall provide the full range of products and services. The process partnership results in capital cost savings due to inventories, payment terms, avoiding write offs of refractories no longer in use or expired past the storage date, refractory equipment, increase in availability of the steelmaking equipment, yield increase, process help in metallurgy and reduction of losses in additives. The aim is continuous improvement and benchmarking and a one stop management for refractories (slide 11).



The value chain for the refractory producer is being extended to a wider spectrum of services. The comprehensive servicing of customer equipment that includes the selection, ordering, wear problem troubleshooting, and lining of refractories will simplify the supply chain for the customer.

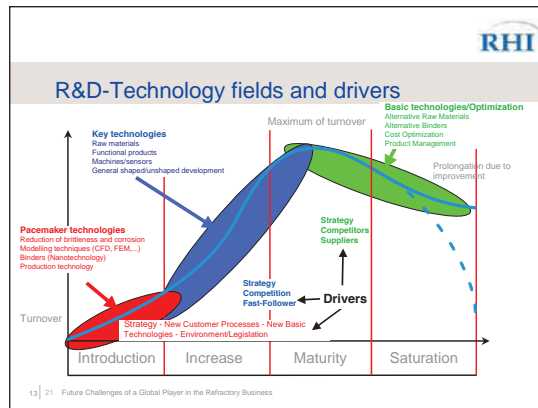
Additionally, these services are important in supporting customer demand for higher process quality and productivity. Ultimately, this will lead to a win-win situation due to the establishment of process partnerships between the customer and the refractory producer. Furthermore, the permanent proximity to the customer processes increases the knowledge of in service refractory performance and is a key factor in the innovation process for new refractory products and technologies (slide 12).



Globally acting refractory companies usually allocate 1.5-2% of their sales turnover to R&D projects. Compared to other industries this seems modest but represents the related industry average in our customers field when the international data is examined.

Close relationships with Universities and the possibility for European and/or national funding secures the opportunity of extending high quality technological leadership, especially in Europe. Technology leadership has two principal ways in which it drives the innovation cycle in the refractory companies.

- On the one hand we speak of technological continuity with permanent product and system development. We have to be aware that this is a finite way with low risks for success and high relative financial expenses in reaching the limits.
- On the other hand new ideas may also turn into high risk research projects. Both ways create more benefit for the customer and replace old products and technologies. A high degree of maturity in the companies innovation culture is necessary for this as well as a university infrastructure that focuses on refractories.

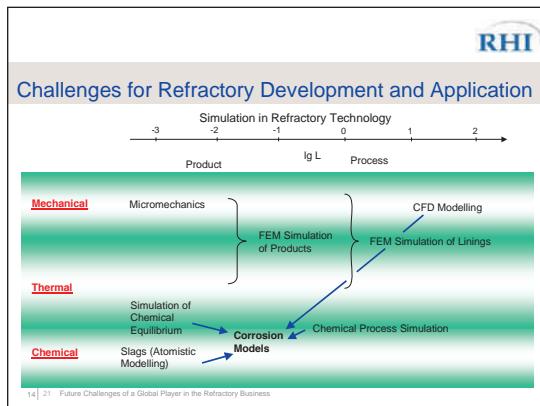


Given these prerequisites, what are the expected future developments in the refractory sector and can the refractory industry be reinvented?

If you analyze all steps in the lifecycle of refractories we can immediately see the answer. Definitely yes, because there are no limits.

E.g. since new raw materials have found their way into ready-made products because of the further raw material developments, classical research and development approaches are unlikely to result in quantum developmental advances. Furthermore, in the case of raw materials, further developments in the direction of chemical purity improvements or physical specifications appear to have reached a limit and production processes have only slight improvement potential, for example with regard to specific energy consumption. Therefore the focus will be on the development of special custom tailored raw materials that include ultra-fine components with the potential to improve the refractory matrix, and therefore the refractory product properties. One development was the addition of metal powders.

Let us see the next slides.



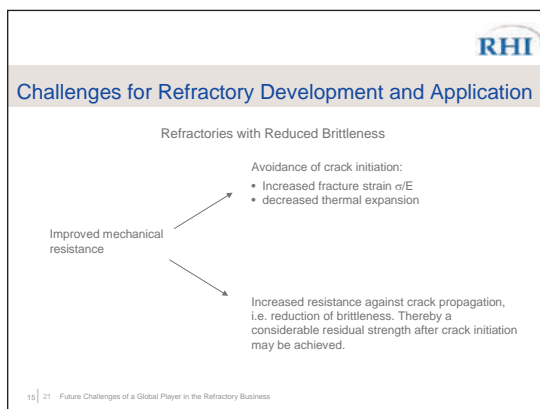
For example, addressing thermomechanical properties and wear mechanisms, more in-depth research into fracture mechanics and especially the understanding of corrosion mechanisms is the development goal for the next generation of products.

With the help of new modelling techniques it will be possible to perform thermochemical calculations, process simulations, fluid dynamics as well as micromechanical calculations.

This will lead to a systematic approach in the development e.g. of chromefree products, new products with less brittleness and the assessment of corrosion behaviour for specific customer processes and products demanded therefor.

One of these new generation products is for instance the magnesia-carbon brick with controlled expansion.

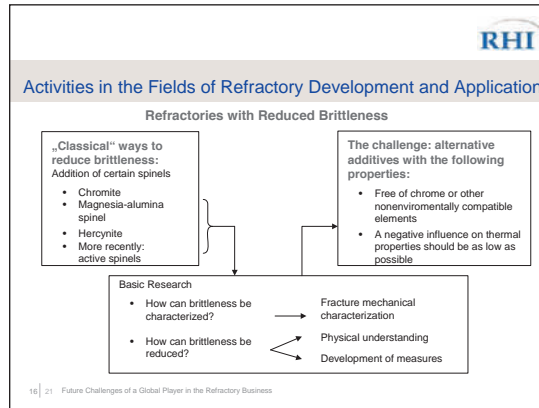
A current challenge is also the further improvement of the refractory mechanical resistance, which means reducing product brittleness for applications that include the steel and cement field (slide 15).



To improve mechanical resistance we already develop refractories more typical of fine ceramics like slide gates and nozzles and those more typical of bulk materials, i.e. coarse, basic or nonbasic ceramics.

Both types need different approaches and will possibly lead to hybrid results in the development of improved products in the future.

But let us come back to the classical way to reduce the refractory brittleness (slide 16).



Can this approach also be reinvented?

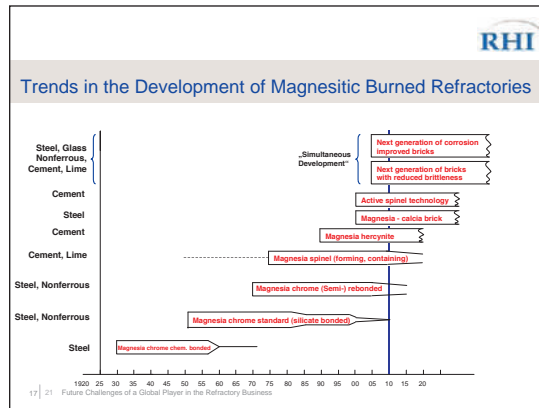
During the last decades much thought, work and money was spent on improving the brick behaviour until the major further developments of the classical spinel way.

The basis of brittleness characterization and its reduction through the development of the corresponding physical measurements and the physical understanding will lead to completely new additives that will replace the aforementioned classical ones in the near future.

The art is to consider both the environmental aspect as well as causing non detrimental effects to the actual refractory.

When we combine the aforementioned ways to reinvent the classical techniques that is new methods, new understanding and new approaches in the development of refractories we should take a glimpse at the development of burned products for the steel, nonferrous, glass, cement and lime industry.

We see that burned products with further improved corrosion resistance and reduced brittleness will be simultaneously developed. A task not easily to be managed in parallel (slide 17).



Magnesia as in this example will play a major role as the raw material but will not be a must in future refractory products.

The same will be true for other product examples like Magnesia Carbon bricks, where totally new binder systems and composite materials with enhanced product performance will be developed. Besides the classical development of methods, materials, physical properties another important aspect requires further improvement.

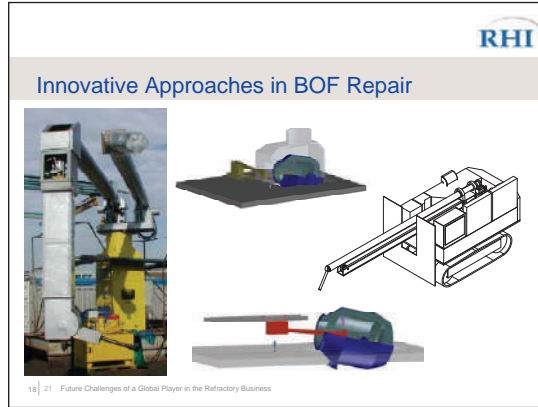
Due to higher demands in the automatic repair of steel making vessels an innovative step in this area has already been made.

RHI has in its product portfolio an automatic gunning machinery interpreting data from wear measurement devices (slide 18).

The system operates with average flow rates of 250 kg/min of a tailor-made high-performance mix. A special, fully movable gunning nozzle enables the operator to reach all refractory lining parts to be repaired in the vessel.

One can imagine the high quality of an interdisciplinary development of mixes, machinery, measurement systems between R&D groups, customers, technical marketing and mechanical engineers.

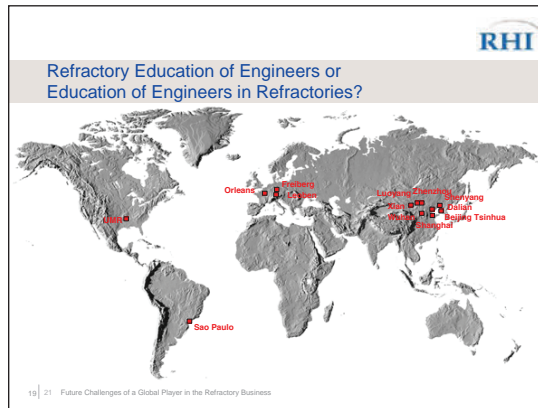
An activity that also requires highly educated engineers and a highly motivated global project team.



Currently the next generation of automated gunning manipulators is in development featuring an automated program optimisation agent . The agent calculates automatically the optimum gunning operation according to RHI's 'balanced gunning philosophy'.

For a total coverage of the refractory innovation demands we should therefor place particular emphasis on one topic that should concern us strategically in this arena.

If we take the global map and locate all the educational places that deal with refractories at an industrial level, we see that there is a big decline in this field in the western hemisphere. The last victim was CIREP at Ecole Polytechnique in Montreal, where all refractory activities were finished some time ago (slide 19).



The universities providing exceptional refractory engineering education can almost be counted on one hand in the Americas and Europe combined. Many less compared to all key universities and labs in China today.

When we see our customers requirements and how complex the development, manufacturing and servicing of refractory products is, our industry offers an interesting and challenging job for engineers in many technical subjects. If we say yes to the decline of specialized refractory

departments at universities we have at least to consider a big promotional campaign that attracts engineers from different technical fields for our industry in the future.

Otherwise we will be importing chinese engineers in the future in addition to raw materials. From the perspective of a refractory supplier it is vital to offer the following characteristics in the current market environment to remain competitive and successful and to be a strong partner for the refractory consumer industries (slide 20).



Necessary Characteristics of Leading Refractory Manufacturers

- **Clear, strategic focus** because markets are increasingly becoming more transparent
- **Value chain** and **expertise of the employees** have to conform
- **Economy of scale** and **competitive cost structures**
- Specialization and concentration on **core competencies**
- **Long-term cooperative agreements** and **process partnership**
- **Constant innovation** as a clear mission
- **Raising awareness of the importance of our industry**

20 | 21 Future Challenges of a Global Player in the Refractory Business

The first requirement is a clear, strategic focus with a corresponding limitation to the company's strengths. The definition of the value chain a company wants to serve must match the expertise of its employees. This is the only way to efficiently address processes and create sufficient added value that the customer is willing to pay.

Certainly, the size of a company in terms of economy of scale and competitive cost structures also plays a decisive role. The pressure to lower cost through innovation, increased efficiency, and rationalizing investments will remain a constant reality. Large companies with backwards integration all the way into mining operations have the best chance of success. In such an environment traders will only have a limited scope for future activities. Some of the companies are able to avoid a complete dependence on China due to their own raw material sources. The expertise in the area of logistics and risk management, constant research and development to secure product and process innovation as well as innovative services with the aim of process partnerships will create the significant added value our customers require in their processes.

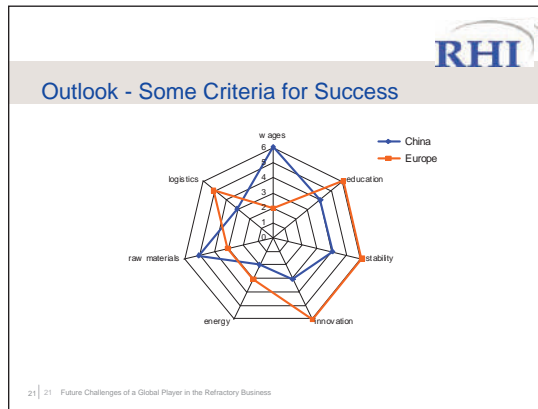
As we have seen, many commodities industries are experiencing an unprecedented rise in profitability both relative to sales and absolute. The concentration in customer industries is continuing. What is new is that now players from the emerging markets such as Russia, China, India and Brazil are entering the global marketplace through acquisitions in Europe and North America. The last few years have seen the amalgamation of Arcelor and Mittal Steel, Severstal and Lucchini, Evraz Group and Oregon Steel, Tata and Corus Group and the expansion of Gerdau group in USA.

In this environment, European companies in high wage countries must concentrate on containing costs at a reasonable level, adding value to their own and to their customers' processes with innovative products and services.

Commodities will to an increasing extent be manufactured in locations:

- with low wages
- with a good education standard
- with a stable political and legal environment
- with an innovative environment
- with cheap and abundant energy
- with raw materials resources
- with logistical advantages.

Obviously, there is no single country in the world where all these criteria are fully met. China and India, some countries in Eastern Europe, Russia and Brazil are in a good position for many of the criteria. But decisions out of the blue like the suppression of VAT rebates and export restrictions for coke in China have shown that it remains highly important to be localized in a country with a stable and predictable political and legal environment. Many European countries and regions therefore remain locations of choice for the foreseeable future (slide 21).



However, success is not only a matter of localization and environment. Costs for strategic input materials will continue to escalate. The user industries will continue to exert price pressure on their suppliers. No doubt further consolidation will become necessary in order to reduce overcapacity and remain a profitable strategic partner to the new giants, capable of adding value to processes and facilitating global sourcing.

The long term survival of the refractories industry in Europe will also to a large extent be determined by its self-confidence and capacity to pass cost increases on to its customers in the form of legitimate price increases.

SELF-HARDENING TUNDISH MIXES

Guillaume BONNET

Magna Magnesitas Navarras S.A.

HISTORY OF TUNDISH MIXES

- Mgo “ Cold plates” (also called silicate boards)
- Spray tundish
- Dry vibes
- Dry & self hardening materials

APPLICATION PARAMETERS

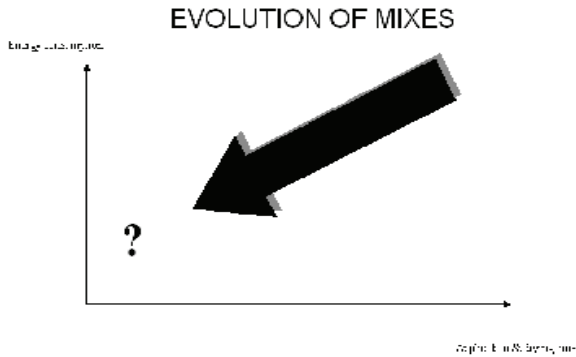
- Time: availability of tundish
- Manpower requirement
- Energy: drying requires energy
- Machinery required : CAPEX
- Health & safety: cleanliness, odour
- Diskuling must be clean

OPERATIONAL REQUIREMENTS

- Steel quality: inclusions
- Duration of sequence: according to production schedule
- Safety
- Other bottle necks existing up- or downstream
- Specific cost per tonne of steel
- Safety lining must not be damaged: reduced steel / slag penetration
- Thermal insulation to avoid losing temperature at casting

POTENTIAL PROBLEMS & POTENTIAL COSTS

- Steel leakage
- Unexpected sequence stop
- Non availability of tundish
- Steel inclusions
- Damage to safety lining



ADVANTAGES & DRAWBACKS

	Gold plates	Spray	Dry vibes
Equipment required	0	!!!	!!
Energy required (gas, electricity,...)	!	!!!	!!
Time of application and manpower	!!!	!!	!!
Drying time	!!	!!!	!!

! Small requirement
 !! Medium requirement
 !!! High requirement

PRICE & BENEFIT ANALYSIS

- The benefits of DRYVIBES DID NOT compensate enough for a price of material that cost in average 100 USD more.
- It is only considered for steel quality requirements.
- Next product generation shall provide benefit that offset clearly any additional cost.

SELF HARDENING MIXES BENEFITS

- Cut application time down to 1 hour
- Self hardening procedure ELIMINATES drying process
- Curing time is reduced to 1 hour approx
- Tundish availability is increased sharply
- Hydrogene pick up is reduced
- Back up lining life increase

COMPOSITION

- 1.- DBM based dry material with a specific grain size distribution & a balanced chemistry
- 2.- Aditive n° 1 : a silicate
- 3.- Aditive n° 2 : a catalyst

APPLICATION

- Mixing the DBM material with additives during the application process. The chemical reaction that takes place immediately is causing the self-hardening effect.
- To ensure a proper mix of all 3 products a special machine is required

REFERENCES

- MAGNA's COLDMAG is now used in 14 steel mills worldwide
- In TURKEY:

RESTRICTIONS

- When sequences are interrupted very often to change steel quality economics of self hardening material may be challenged
- In case of pre heating procedure over 1.000 °C before casting, specific trial shall be ensured. (Previous experience has already been positive)

CONCLUSION

Self hardening tundish material has demonstrated that it meets the operational requirements of steel mills & offers such BENEFITS that it will replace other existing material. It is a real step forward.

MACHINE & APPLICATION



ASC REFRAKTERLERDE ANTIOKSİDAN KULLANIMININ YÜKSEK SICAKLIK ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

Ali SESVER, Beyhan ÖZDEMİR
Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş.

ÖZET

Tüm grafit içeren refrakterlerde olduğu gibi ASC refrakterlerde de önemli problem karbonun oksitlenmesidir. Bu çalışmada, Al ve Si antioksidanlar içeren ve hiç antioksidan içermeyen ASC refrakterlerin özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın sonunda antioksidan ilavelerin oksidatif ve indirgen şartlarda tuğlaların oksidasyon özelliklerine ve refrakterliğine etkileri ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: *ASC tuğla, antioksidan, metalik Al, metalik Si*

ABSTRACT

Oxidation of carbon is main drawback for ASC brick similar to all oxide-carbon composite refractories. In these study ASC refractories which contains Al and Si antioxidants and doesn't contain antioxidant was examined to improve oxidation resistance. Influence of additives was indicated on the brick oxidation properties and refractoriness at the both oxidation and reducing conditions.

Keywords: *ASC brick, antioxidant, metallic Al, metallic Si*

1. GİRİŞ

Çelik üretim tesislerinde sıcak metalin yüksek fırından taşınması asidik ortamda gerçekleşir. Bu nedenle uzun yıllar, çalışma astarı olarak yüksek alümina refrakter örgüsü kullanılmıştır. Günümüzde verimliliği artırmak amacıyla ASC tuğlalar alümina tuğlaların yerini almıştır [1]. ASC tuğlaların kullanılması sonucunda düşük termal genleşmeye bağlı olarak termal gerilimler azalmış, tekrarlı ısıtma soğutma çevrimlerinde kırılmalık azalmıştır.

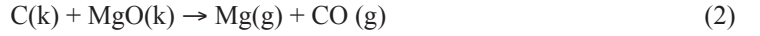
ASC (Al₂O₃-SiC-C) tuğlalar ana agregası alümina olan, kabuk atma ve cüruf penetrasyonuna direnci geliştirmek için flake grafit, grafiti oksidasyondan korumak için ve cüruf penetrasyon direncini artırmak için SiC ilave edilen reçine ve zift bağlı refrakterlerdir. Bu tuğlaların içerdiği yüksek alümina nedeniyle korozyon direnci yüksektir. Kullanılan alümina kaynağı, C, SiC ve metalik ilavelerin miktarı ve kaliteleri tuğlanın kullanılacağı bölgeye bağlı olarak değişkendir. Cüruf içindeki FeO ve Na₂O, ASC tuğla bünyesindeki SiC ve C'ü oksitler. Bu durumda SiC, tuğlanın korozyon direncini düşüren SiO₂'ye ve C'a dönüşür. Bu nedenle demir içeriği yüksek olan cüruflarda aşırı SiC içeriği tuğlanın korozyon direncini düşürür. Yapılan çalışmalar [2], ASC tuğlaların bileşiminde bulunan SiC miktarı için optimum değer olması gerektiğini göstermiştir. Oksidasyon direncini artırmak için Al veya Si antioksidan ilaveleri yapılabilmektedir. Antioksidanların etkinliğini tuğlanın örüldüğü fırın bölgesi ve çelik ergitme prosesinin şartları belirler.

Bu çalışmada özellikleri bilinen ASC tuğla bileşiminde, SiC oranının, metalik Al ilavesinin ve metalik Si ilavesinin tuğlaların oksidasyon özelliklerine ve refrakterliğine etkileri incelenmiştir.

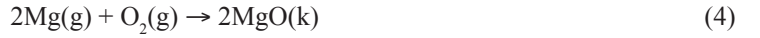
Refrakterler bünyesinde karbon, direkt oksidasyon ve dolaylı oksidasyon olmak üzere iki şekilde oksitlenir. Direkt oksidasyonda aşağıdaki reaksiyon boyunca atmosferdeki oksijen ile karbonun oksitlenmesi gerçekleşir.



Dolaylı oksidasyon ise MgO ve cürufun karbon ile 1400 °C üzerindeki reaksiyonu sonucunda oluşur.



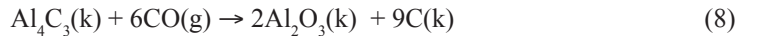
Reaksiyon ürünü Mg gazı, yeniden oksitlenerek daha yoğun olan ikincil oksit fazını oluşturur. İkincil oksit fazının tuğlanın oksidasyon direncini artırdığı düşünülmektedir [3].



Antioksidanlar, katıldıkları bünyede CO ile reaksiyona girerek okside olur. Bu durumda bir oksit ve C açığa çıkar. Antioksidan olarak metalik Al ilave edildiğinde, 660°C'de eriyerek Al₄C₃'ü oluşturur. Daha yüksek sıcaklıklarda Al₄C₃ bozunarak tekrar Al ve C'a ayrışır. Gaz haldeki Al, CO ile reaksiyona girerek Al₂O₃'ü oluşturur. Al, karbondan daha güçlü bir indirgen olduğu için, CO ile reaksiyonunda CO'yu indirgeyerek C'a dönüştürür [4]. Reaksiyon ürünü oksit fazlar, tuğla yüzeyinde yoğun ve geçirgen olmayan bir tabaka oluşturarak ve açık porları doldurarak oksijenin porlardan tuğlanın içine doğru ilerlemesini engeller [3]. Ayrıca Al ilavesi sonucunda oluşan Al₂O₃ yüksek sıcaklık mukavemetini geliştirir.



Toplam reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir.

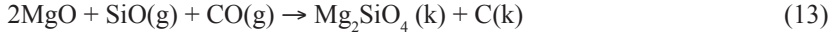


Al₄C₃ oluşumları hidrasyon problemi nedeniyle tuğlalarda çatlaklara yol açabilir [4]. Al₄C₃ hidrasyonunu geciktirmek için Al ve Si antioksidanların birlikte kullanımı önerilmektedir [2,5]



Metalik Si ilavesinde ilk olarak Si, C ile reaksiyona girerek SiC oluşturur. Daha sonra SiC, CO ile tepkimeye girerek SiO₂'yi oluşturur. Aşağıdaki reaksiyonlar boyunca CO, C'a indirgendığı için C'nun oksidasyonu engellenir [3,4]. Metalik Si ilavesi decarburize olmuş tabakada SiO₂'ye

dönüştüğü için ortamdaki sıvı faz miktarını artırarak refrakterliği düşürebilir [6].



Yapılan çalışmada [5] 1200°C-1550°C çalışma sıcaklıklarında Al ilavesinin oksidasyon direncine katkısının Si ilavesine kıyasla daha fazla olduğu rapor edilmiştir. SiC'ün, Al ve Si metallere göre daha kararlı yapıda olduğu için oksidasyon direncine katkısı azdır [3]. Metalik ilavelerin etkilerinin araştırıldığı başka bir çalışmada ise Al ve Si metalinin birlikte kullanımının en iyi oksidasyon direnci ve en iyi yüksek sıcaklık mukavemeti gözlenmiştir [5].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

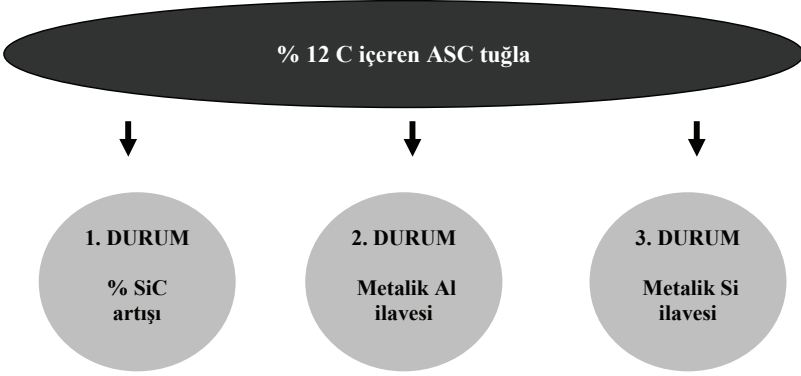
Çalışmada alümina kaynağı olarak white fused alümina, C kaynağı olarak flake grafit kullanılmıştır. Tablo 1'de kullanılan hammadde özellikleri verilmiştir. Novalak tipi fenolik reçine bağlayıcı kullanılmış ve heksametilentetramin tozu katkısı ile kütleme yapılmıştır.

Tablo 1. Kullanılan hammaddeler

	WFA	DBM	SiC	Grafit
SiO ₂	0.04	0.8		
CaO		1.7		
Fe ₂ O ₃	0.10	0.55		
Al ₂ O ₃	99.60	0.02		
MgO	0.30	96.93		
B.D	3.52	3.43	3.2	
SiC			97.5	
%C				96.50
Kül				3.00
Tane boyutu	0-5 mm	0-1 mm	0-1 mm	+0,180 mm (%)
				>80

	Kalsine Alümina	Metalik Al	Metalik Si
	>99 Al ₂ O ₃	>99 Al	>99 Si
Toz tane boyutu D₅₀ (mikron)	8	30	20

%12 C içeren ASC tuğla bileşiminde, ayrı ayrı SiC miktarının artışı, metalik Al ilavesi ve metalik Si ilaveleri yapılmış, hidrolik preslerde, standart 3P/10 (250*155*105/95 mm) boyutlarında, 1400 kg/cm² basınç uygulanarak tuğla şekillendirilmiştir. 10 saat süre ile 250°C sıcaklıkta laboratuvar kamara fırınında kütleme yapılmıştır.



Her bir bileşimden 50x50x50 mm boyutlarında küpler hazırlanarak oksidatif ve indirgen ortamlarda ısı işleme tabii tutulmuştur. Oksidatif ortamda yapılan testlerde tuğla örnekleri 900, 1100, 1300 ve 1500°C sıcaklıklarda 2 saat tutulmuştur. İndirgen atmosferde yapılan testlerde ise indirgen ortamı sağlamak için tuğla örnekleri içi oyulmuş refrakter kovan içine yerleştirilmiş, üzeri tamamen grafit ile kaplanmış ve refrakter kovanın üzeri refrakter bir kapak ile örtülmüştür. İndirgen ortamdaki testler 1100, 1300 ve 1500°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Oksidatif ortamda pişirilen numunelerde oksidasyon hızı incelenmiş, 1500°C'de pişen numunelere XRD faz analizi yapılmıştır.

$$\text{Oksidasyon hızı (Karbon kaybı) \%} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1 \times \%G} \times 100 \quad (14)$$

m_1 = numunenin ilk ağırlığı

m_2 = numunenin ısı işlemden sonraki ağırlığı

G = bileşimdeki %C içeriği

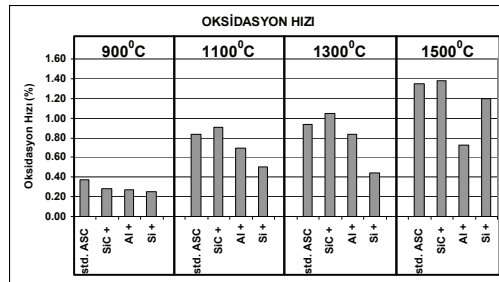
İndirgen ortamda pişirilen numunelerde ise;

- C içeriği değişimi
- Porozite değişimi
- Kalıcı boyut değişimi sonuçları incelenmiştir.

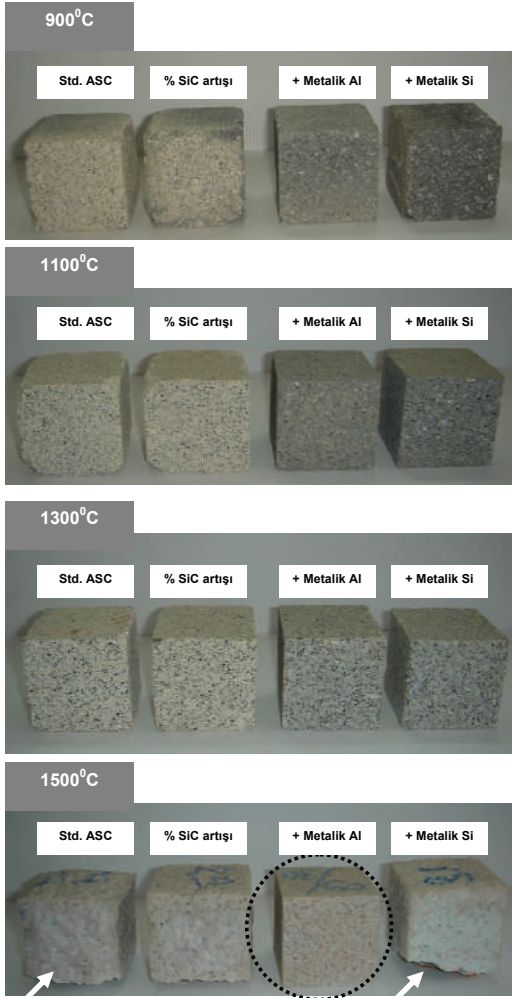
3. DENEY SONUÇLARI

3.1. Oksidatif Ortamda Yürütülen Deney Sonuçları

Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3'de oksidasyon hızı sonuçları görülmektedir.



Şekil 1. Oksidatif ortamda pişirilen numunelerde oksidasyon hızı



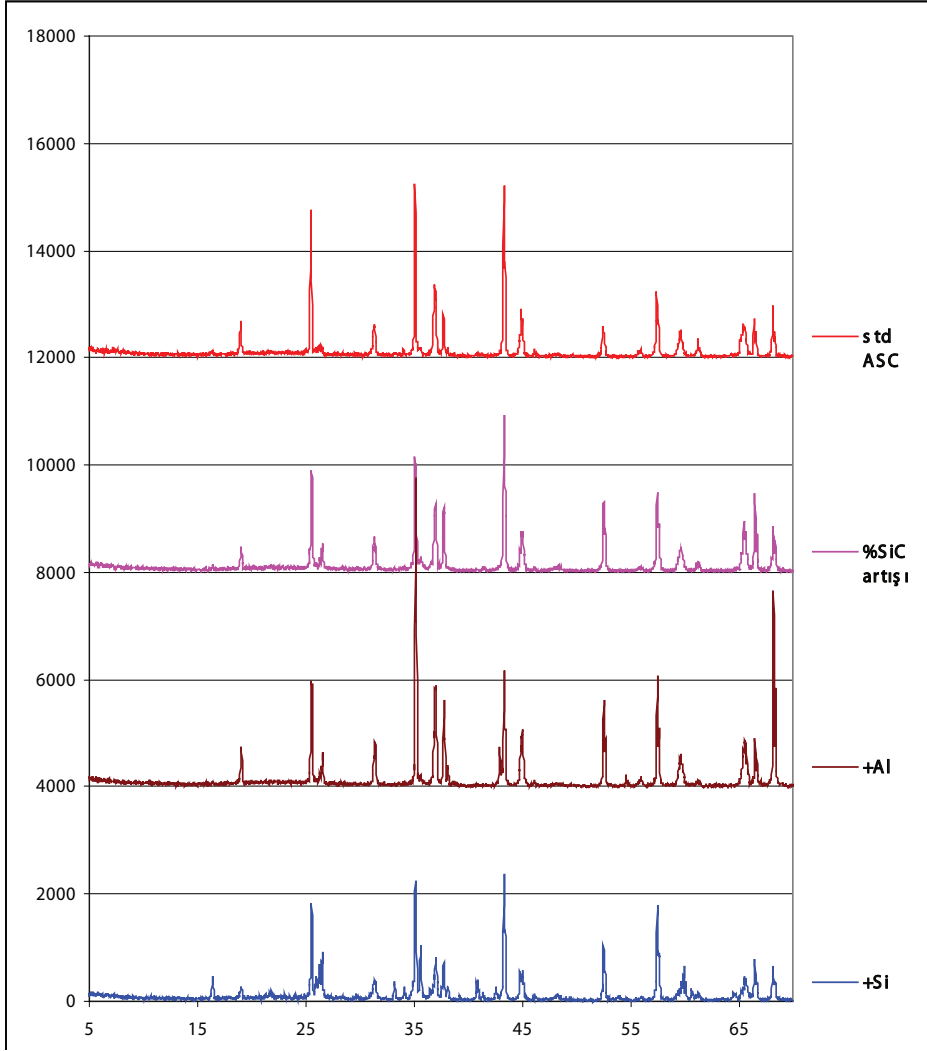
Şekil 2. Oksidatif ortamda pişirilen numuneler

Şekil 3'de görülen XRD paterninde standart ASC tuğlanın oksidatif ortamda 1500°C'de pişirilmesi sonucunda bünyede C'nun tamamen yandığı görülmektedir. Standart ASC dışındaki diğer numunelerde C pikinin tespit edilmesi her üç ilavenin de C'nun yanmasını geciktirdiğini göstermektedir. Metalik Si ilavesi dışındaki numunelerin 1500°C pişirimlerinde XRD paterninde SiC içeriği tespit edilmemiştir. Bu durumda SiC'ün tamamen SiO₂'ye dönüştüğü ve sıvı faza geçtiği düşünülmektedir. Yalnızca metalik Si ilavesinde SiC'ün bir kısmının korunduğu gözlenmiştir.

Oksidasyon hızı değerleri ve örneklerin genel görünüşleri 900, 1100 ve 1300 °C pişirimlerinde antioksidan ilavesine bağlı olarak oksidasyon direncinin arttığını göstermektedir.

Metalik Si ve Al ilaveleri mukayese edildiğinde oksidatif ortamda oksidasyon hızını düşürmede 900 °C'de benzer etkiyi yaparken, 1100 ve 1300 °C'de, Si ilavesinin Al ilavesine göre daha etkili olduğu görülmüştür. Ancak 1500 °C pişirimlerinde Metalik Al ilavesi dışındaki örneklerin, pişirme esnasında refrakter altlığa yapıştığı gözlenmiştir. Metalik Al ilavesi yapılan örnekte 1500 °C'de pişen örneklerde yapının kendini koruduğu ve oluşan Al₂O₃'ün tuğla refrakterliğini artırdığı görülmüştür.

Bünyedeki SiC içeriğindeki artışın, oksidasyon hızını daha da artırdığı görülmüştür.

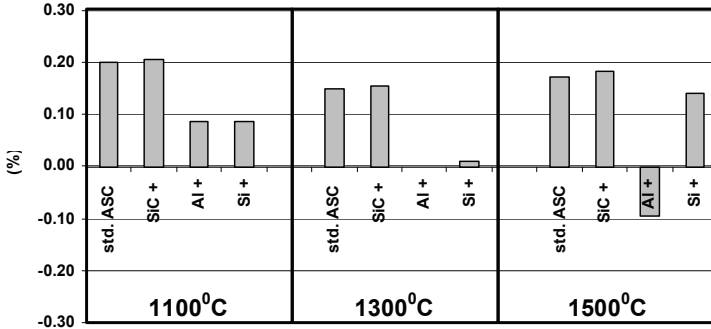


Şekil 3. Oksidatif ortamda 1500°C’de pişirilen numunelerin XRD sonuçları

3.2. İndirgen Ortamda Yürütülen Deneç Sonuçları

Şekil 4’de indirgen ortamda pişirilen numunelerde oksidasyon hızı değişimi verilmiştir. Metalik Si ve metalik Al ilavelerinin indirgen ortamda oksidasyon hızına etkisi 1100 °C ve 1300 °C’de benzer iken, 1500 °C’de metalik Al ilavesi ağırlık kaybı yerine, ağırlık kazanımı göstermiştir. Bunun sebebi, C kaybıyla birlikte, Al₂O₃ oluşumuna bağı olan ağırlık kazanımının meydana gelmesidir.

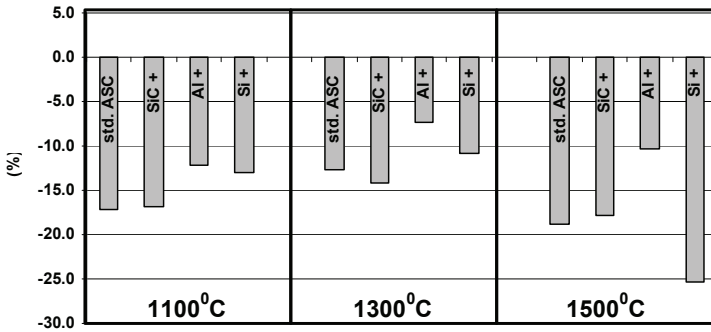
OKSİDASYON HIZI - İNDİRGEN ORTAMDA



Şekil 4. İndirgen ortamda pişirilen numunelerde oksidasyon hızı

Şekil 5’de verilen değerler ısıtılmış işlem görmemiş örneklerin karbon içeriği ile ısıtılmış işlem gördükten sonraki karbon içeriği arasındaki % değişimdir. 1100, 1300 ve 1500°C pişirimlerinde indirgen ortamda en düşük C kaybının metalik Al ilavesinde olduğu, sıcaklık yükseldikçe farkın arttığı görülmektedir.

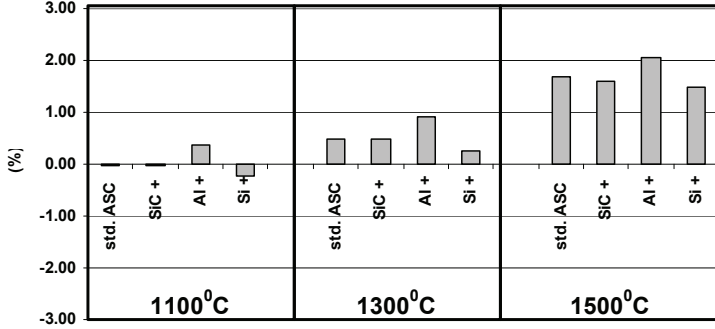
İNDİRGEN ORTAMDA %C İÇERİĞİ DEĞİŞİMİ



Şekil 5. İndirgen ortamda pişirilen numunelerde %C içeriği değişimi

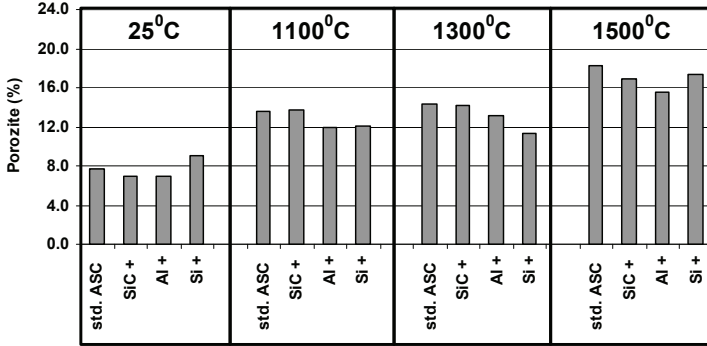
Şekil 6 ve Şekil 7’de indirgen ortamda pişirilen örneklerde, ısıtılmış işlem görmemiş örneklere göre kalıcı boyut değişimleri ve porozite değişimleri görülmektedir.

KALICI BOYUT DEĞİŞİMİ - İNDİRGEN ORTAMDA



Şekil 6. İndirgen ortamda pişirilen numunelerde kalıcı boyut değişimi

POROZİTE DEĞİŞİMİ - İNDİRGEN ORTAMDA



Şekil 7. İndirgen ortamda pişirilen numunelerde porozite değişimi

Al_2O_3 ve spinel oluşumuna bağlı olarak, 1500°C'de en büyük hacim genişmesi metalik Al ilavesinde tespit edilmiştir. Literatürde metalin oksitlenmesi esnasında meydana gelen hacim genişmesi yapının daha fazla yoğunlaşmasını sağladığı ifade edilmektedir [2]. 1500°C'de hacim genişmesinin yarattığı etki sonucunda, aynı noktada porozite değeri de diğerlerinden düşük ölçülmüştür.

3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

- 1- ASC tuğlalarda metalik antioksidan ilavelerin oksidasyon direncini artırdığı ve oksidasyon hızını düşürdüğü tespit edilmiştir.
- 2- 1300 °C sıcaklığa kadar daha etkili olan metalik Si, yüksek sıcaklığa çıktığında etkisini kaybetmektedir. Metalik Si oksidatif şartlarda, antioksidansız tuğlalara göre daha pozitif etki yaparken, redüktan şartlarda negatif etkide bulunmaktadır. Bu durumda tuğlanın çalışma yüzeyi ile manto yüzeyi arasında farklı termo-mekanik özellikler ortaya çıkıyor denilebilir.

- 3- Metalik Al ilavesi sonucunda oluşan Al_2O_3 'ün tuğlanın refrakterliğini artırdığı tespit edilmiştir.
- 4- SiC içeriğindeki artışın oksidasyon hızını olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Bu nedenle ASC tuğlaların işletme koşulları çerçevesinde tespit edilecek optimum SiC miktarı değiştirilmemelidir.

Kaynaklar:

- 1- Chatterjee S., Orind Refractories Ltd., “Magnesia Bearing ASC Refractory for Hot Metal Ladle”, 51st International Colloquium on Refractories”.
- 2- Refractories Handbook, The Technical Association of Refractories, Japan 1998.
- 3- Krivokorytov E. V., “Effect of Antioxidants on the Properties of Unfired Carbon-Bearing Refractories”, Refractories and Industrial Ceramics, 1999.
- 4- Zang S, “Influence of Additives on Corrosion Resistance and Corroded Microstructures of MgO-C Refractories”, Journal of the European Ceramic Society, 21, 2001
- 5- Nandy S.K., “Evaluation of Critical Properties for Magnesia Carbon with Addition of Metallic” Unitecr 2005
- 6- Ruan G., “Effect of Antioxidants in Al_2O_3 -C Refractories on Carbon Pickup of ULC Steel”, The American Ceramic Society, Refractory Ceramics, 2005.
- 7- Sesver A., Yalçınkaya Y. , Timuçin M., “Manyezit Sinter Tipinin MgO-Refrakterlerde Oksidasyon Karakteristiğine Etkisi”, 2007.

DEMİR ÇELİK SANAYİİ VE DEMİR ÇELİK ÜRETİM FIRINLARINDA KULLANILAN REFRAKTERLER

M. Kelami ŞEŞEN, Fahir ARISOY, Erdem ŞEŞEN
İstanbul Teknik Üniversitesi

ÖZET

Demir çelik endüstrisi en çok refrakter kullanan sektördür. Günümüzde yıllık 1.5 milyar ton kapasiteye sahip demir çelik üretim fırınlarında yılda 20 milyon ton kadar çeşitli özelliklerde refrakter kullanılır. Üretim fırınlarında kullanılan refrakterlerin çalışma ömürleri üretimin sürekliliği açısından çok önemlidir. Çelik üretiminde en önemli proses olan yüksek fırında, refrakterlerin kalitelerinin geliştirilmesi ile, kampanya süresi 10 yılın üzerine çıkmıştır. Yüksek fırınlarda nötr ve asidik refrakter olarak şamot tuğlalar, SiC tuğlalar ve karbon tuğlalar kullanılmaktadır. Yüksek alüminalı şamotlar ve karbon emdirilmiş SiC refrakterler daha iyi sonuç vermektedir. Bazik oksijen konverterlerinde ve elektrik ark fırınlarında bazik karakterli karbon emdirilmiş magnezit ve magnezyumalüminat esaslı tuğlalar kullanılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Demir çelik üretimi, refrakter, yüksek fırın, bazik oksijen konverteri, elektrik ark fırını.

IRONMAKING AND STEELMAKING INDUSTRY AND REFRACTORIES USED IN IRON AND STEEL PRODUCTION FURNACES

ABSTRACT

The iron and steel industry is the greatest refractory consuming industry. Currently, in iron and steel production furnaces having an annual capacity of up to 1.5 billion tonnes, approximately 20 million tonnes of refractories having different properties are consumed. Service life of the refractories that are used in the production furnaces is very important concerning the sustainability of the production. Having improved the qualities of the refractories that are used during the blast furnace process, which is the most important one in steelmaking, the continuous running duration has gone up to more than 10 years. Fireclay bricks, SiC bricks and carbon bricks are used as neutral and acidic refractories in blast furnaces. High-alumina fireclay and carbon-bonded SiC refractories give better results. Carbon-bonded magnesite and magnesiumaluminat based bricks which are basic charactered are used in the basic oxygen furnaces and electric arc furnaces.

Keywords: ironmaking and steelmaking, refractory, blast furnace, basic oxygen furnace, electric arc furnace.

1- GİRİŞ

Günümüzde diğer endüstriyel metallerin üretim miktarlarıyla kıyaslanamayacak ölçüde büyük miktarlarda gerçekleştirilen demir ve çeliğin üretimi; etkili çalışan, büyük ve modern ünitelere sahip tesislerde yapılmaktadır. Bu üretim tesislerinde, üretimle ilgili temel üniteler refrakterlerle kaplanmışlardır. Refrakterler üretimde kullanılan ve üretilen maddelerle temas halindedir.

Çeşitli şekillerde yıpranırlar. Geleneksel bir entegre demir çelik tesislerinde refrakter tüketimi 14-15 kg/ton sıvı çelik kadardır.

Refrakterlerin kullanılma ömürleri üretim ünitelerinin verimliliklerini direkt olarak etkilerler. Sıklıkla yapılan yenilemeler ve onarmalar verimliliği düşürürler, ürünün maliyetini artırırlar. Bu nedenle refrakterlerin kalitelerinin iyileştirilmesi ve kullanılacak koşullara uygun refrakter seçilmesi ve/veya geliştirilmesi demir ve çeliğin üretiminde büyük öneme sahiptir.

Bu yazıda geleneksel demir ve çelik üretim teknolojisinin başlıca prosesleri olan yüksek fırın ve oksijen konverterinde kullanılan refrakterlere ve yaşanan sorun ve gelişmelere yer verilmiştir.

2- GÜNÜMÜZDE DEMİR ÇELİK SANAYİİ

Ekonomik daralmanın olumsuz etkisiyle küresel çelik üretimi 2007 yılındaki 1.343 milyar ton düzeyinden gerileyerek 2009 yılında 1.220 milyar ton düzeyinde gerçekleşmiştir. Ancak bu iki yıllık dönemde Çin üretimini 469 milyon tondan 568 milyon tona yükselterek (artış oranı %21) yeni bir rekora imza atmıştır. Bugün küresel çelik üretim kapasitesi 1.5 milyar ton civarındadır. Üretilen çeliğin %66 'si bazik oksijen konverterleri (BOF) ile, %33 'ü elektrik ark fırınları (EAF) ile gerçekleştirilmektedir. Siemens-martin fırınlarının (OH) da küçük bir payı vardır. Öte yandan son yıllarda yapılan üretimlerde, yaklaşık %61.5 oranla yüksek fırında üretilen sıvı ham demir, %0.3 oranla alternatif proseslerde (indirgeyici ergitme) üretilen sıvı ham demir, %34.2 oranla çelik hurdası ve %4 oranla direkt indirgeme prosesleri ile üretilen sünger demir (DR/HBI) kullanılmıştır.

Fırınlar ve fırınların kapasiteleri konusuna ilişkin bilgilerin bütününe ulaşamamaktadır. Çin en az bilgiye ulaşılan ülkedir. Bugün dünyada 1000 'den fazla yüksek fırın olduğu muhtemeldir. Çin'de 475 adet yüksek fırın olduğu "ulusal sektör birlikleri" tarafından açıklanmıştır. Ancak, 200 m³ 'ten küçük hacme sahip birçok yüksek fırının bu sayıya dahil edilmediği belirtilmektedir.

Dünyadaki yüksek fırınların ortalama hazne çapları 9 m kadardır. Yüksek fırınlar 1980 'lerde dev boyutlara ulaşmıştır. Bu tarihlerde inşa edilen en büyük fırınlar Japonya'da ve Güney Kore'de işletilmektedir. Bunların hazne çapları sıra ile 13.4 ve 12.2 m 'dir. Günümüzün en büyük yüksek fırınları ise Çin'de henüz üretime başlamıştır. İki tane olan bu fırınların her birinin hazne çapı 15.5 m 'dir. Bu yüksek fırınların her biri ile yılda 4.6 milyon ton sıvı ham demir üretilmektedir. Ekonomik daralmanın yaşandığı süreçte inşa edilerek üretime geçen yüksek fırınlarla yaratılan kapasite 137 milyon ton sıvı ham demirdir. Sadece Çin'de inşa edilerek üretime başlayan 42 yüksek fırının yıllık kapasitesi 87 milyon ton sıvı ham demir kadardır. Bu ülkede bu süreçte dünyanın en büyük iki yüksek fırını da üretime geçmiştir. Ekonomik daralmanın yaşandığı bu süreçte Çin'den başka, yaratılan toplam kapasitenin büyüklüğü sırasına göre, Hindistan, Brezilya, Güney Kore, Rusya, Ukrayna, Tayvan ve Türkiye'de yüksek fırınlar inşa edilip işletmeye alınmıştır.

Ekonomik daralmanın yaşandığı dönemden önce yapılan tahminlere göre 2020 yılında 2.2 milyar ton kadar çelik üretileceği öngörülmüştür. Bu öngörülere göre üretilen sıvı ham demir 1.72 milyar ton olacaktır. Yapılan bu projeksiyonlarda da cevhere dayalı üretimin temel üretim şekli olacağı öngörülmektedir.

Dünyadaki ekonomik daralma doğal olarak ülkemizi de olumsuz etkilemiştir. 2008 'de 26.8

milyon ton olan üretim 2009 'da 25.3 milyon tona gerilemiştir. Ancak 2008 'de bir üst sıradaki İtalya 'da çelik üretimi önemli miktarda azalmış ve Türkiye çelik üretiminde 10. sıraya yükselmiştir.

Türkiye'de üretilen çelik türlerinde yassı ürün lehine son yıllarda bir artış olsa da uzun ürün hala belirgin olarak fazladır. Çoğunluğu beton çeliği olan bu uzun ürünün hem yurt içi hem de yurt dışı talebinde önemli seviyelerde daralma vardır. Türkiye'de üretilen çelik türlerinde yıllardır arz fazlalığı olan beton çeliği tipindeki uzun ürünlerin payı azaltılmalı, katma değeri yüksek olan ürünlerin payı arttırılmalıdır. Bu, yassı ürünlerin ve kaliteli çeliklerin üretiminin arttırılması ve paslanmaz çeliğin kitlesel olarak üretilmesi ile sağlanabilir. Yapılan yatırımlarla yakın gelecekte yassı ürünlerde net ihracatçı konuma geçeceğimizi duymak sevindiricidir.

3- GELENEKSEL DEMİR ÇELİK ÜRETİM TEKNOLOJİSİ ve KULLANILAN REFRAKTERLER

Çelik üretiminde geleneksel yol, demirli hammaddeyi yüksek fırında indirgeyip ergiterek kazanılan sıvı ham demiri bazik oksijen konverterlerinde çeliğe dönüştürmektir. Yapılan projeksiyonlara göre yakın gelecekte de bu geleneksel üretim yolu üretimin temelini oluşturacaktır. Bu üretim şeklindeki en önemli proses, çok etkili çalışan büyük ünitelere sahip modern yüksek fırınlardır. Yüksek fırınlar, şarj sistemleri, baca gazı temizleme sistemleri, hava ısıtma sobaları ve hava üfleme üniteleri ile donanmış dev boyutlu düşey fırınlardır. Teknolojinin ilerlemesi ile birlikte dizaynında ve özellikle de boyutunda büyük değişiklikler olmuştur. Bugün 5500 m³ 'e varan hacme sahip yüksek fırınlarda günde 14000 ton sıvı ham demir üretmek olanaklıdır. Böyle bir fırında verimlilik 2.5 ton/m³.gün gibi yüksek değerlerdedir.

Günümüzde üretilen çelik miktarı ele alındığında, çelik üretiminde dünyada yılda 20 milyon ton kadar refrakter kullanıldığı ortaya çıkar. Çelik üretim sanayiinin yüksek fırın, kok fırını, hava ısıtma sobaları, konverter, elektrik ark fırını, çeşitli potalar, ikincil metalurji işlemi potaları gibi ünitelerinde gereksinilen özelliklere sahip refrakterler kullanılır.

3.1. Yüksek Fırınlarda Kullanılan Refrakterler

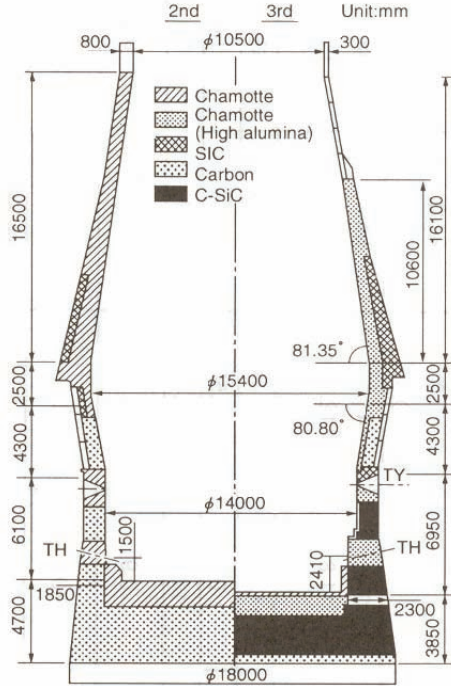
Yüksek fırın cürufu başlıca SiO₂, Al₂O₃, CaO ve MgO içerir. Bazik oksitlerin asit oksitlere oranı olarak tanımlanan baziklik oranı, genellikle 0.9 - 1.0 aralığında tutulur. Yani cüruf nötr veya hafif asit bileşimdedir. Cüruftaki bu dört temel madde cürufun yaklaşık %95 - 96 'sını oluşturur. Cüruftaki diğer maddeler FeO, MnO, FeS, CaS, alkali silikatlar vb.'dir.

Yüksek fırınların farklı bölgelerinde olmak üzere şamotlar, SiC refrakterler ve karbon bloklar kullanılmaktadır. Fırının taneli şarjın aşındırma etkisi altındaki gövdesinde şamot refrakter kullanılır. Sıvı metalin ve özellikle de cürufun etkilediği hazne ve taban bölgelerinde refrakterlerin özelliklerinin önemi daha fazladır.

Yüksek fırının hazne ve taban refrakterleri sıvı cüruf ve sıvı metale dirençli şamot, yüksek alüminalı şamot, silisyumkarbür ve karbon tuğla olarak seçilirler. Bu bölgelerde çalışma koşullarına daha uygun olan, kaliteleri üstün C-SiC, yüksek alüminalı şamotun kullanılması fırın kampanya sürelerini 6 - 7 yıldan 10 - 14 yıla kadar artırmıştır. Şekil 1' de bu uygulamalara ait yüksek fırın kesiti ve uygulamalarda kullanılan refrakterlerin temel özellikleri verilmiştir.

Şamot (fireclay):

Şamot (fireclay) silika (SiO_2) ve alümina (Al_2O_3) içerikli refrakterdir. Ana üretim malzemeleri ise şamot (kalsine fireclay), toz fireclay ve bağlayıcıdır. Şamot toz fireclay ve bağlayıcı ile karıştırıldıktan sonra şekillendirilip pişirilerek ürün şamot tuğla üretilir. Şamot tuğlalar ucuzdurlar ve fırınlarda geniş kullanım alanı bulurlar. Alümina içeriklerinin artırılması özelliklerini geliştirir. Yüksek fırının düşük sıcaklık bölgeleri, yüksek fırın sobaları, atık yakıcılar, çimento döner fırınları, demir dışı metal üretim fırınları, karbon pişirme fırınları, cam tankları başlıca uygulama alanlarıdır.



Özellik	Şamot/Yüksek Alüminal Şamot		Silisyumkarbür	
	İkinci Kampanya	Üçüncü Kampanya	İkinci Kampanya	Üçüncü Kampanya
Görünür Porozite, %	12.5	12.5	18.0	
Gerçek Yoğunluk, g/cm ³	2.35	2.45	2.65	
Oda Sıcaklığında Kırılma Modülü, MPa	17.8	19.6	27.4	44.1
1000 °C de Isıl Genleşme, %	0.60	0.40	0.45	0.42
1000 °C de Isıl İletkenlik, W/mK	1.86	2.3	11.6	27.9
Kimyasal Bileşim, % Ağ				
Al ₂ O ₄	44	54	24	-
SiO ₂	53	42	-	-
SiC	-	-	73	94

Şekil 1. Bir yüksek fırında refrakter uygulamalarına ait kesit ve bu uygulamalarda kullanılan refrakterlerin temel özellikleri.

SiC Refrakterler:

SiC'ün ana bileşen olduğu nanoksit refrakterlere “silisyum karbür refrakterler” adı verilir. Özellikleri SiC'ün karakteristik özelliklerine dayandığından, oksit refrakterlerin sahip olmadığı pek çok iyi özelliğe sahiptir. Karbon emdirilmiş SiC refrakterleri sıvı cüruf ve metal etkilerine daha dirençlidir.

SiC refrakterlerin ısı iletkenliği yüksektir, abrasif aşınma direnci ve kabarıp dökülme direnci çok yüksektir. Ayrıca önemli bir özellik olarak nanoksit cürufa karşı korozyon direnci yüksektir. Bu özelliklerin esas alındığı SiC refrakterler, yüksek fırın şaftı ve şarj tepesi, ısıtıcılar, demirdışı metal ergitme fırınları (çatı, duvar ve taban), yeniden ısıtma fırını rayları, ısı değiştirici tüpler, tünel fırınları (seramik sanayii), atık yakma fırını astarları (duvar ve taban) ve pek çok diğer uygulamalarda kullanılır. SiC refrakterler oksit refrakterlerden daha maliyetlidir.

SiC refrakterler SiC oranına göre sınıflandırılabilir. Yüzde 80-90 SiC içeren ürünler “yüksek silisyum karbür refrakterler”, % 90'dan fazla SiC içeren refrakterler de “özel silisyum karbür refrakterler” adını alır.

SiC refrakterlerinin refrakterlik özellikleri kullanılan sinterleme işlemlerine veya bağ türüne göre değişir. Silika bağlı SiC refrakterlerin refrakterliği ve ısı şoka ve kimyasal abrazyona karşı direnci düşüktür. Kendinden bağlı SiC refrakterler ise yüksek refrakterlik, yüksek ısı iletkenliği, yüksek sıcaklıkta yüksek dayanım, mükemmel ısı şok direnci, yüksek korozyon direnci gibi mükemmel özelliklere sahiptirler. SiC refrakterlerin kendinden bağlı veya silisyum nitrid bağlı türleri üretiminde özel prosesler gerektiğinden maliyetleri belirgin derecede yükselir.

SiC refrakterler yüksek termal iletkenlik, yüksek sertlik, mükemmel aşınma direnci özelliklerine sahiptir. Saf olanlar yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet gösterirler. Görece düşük genleşme katsayısına sahiptirler. Kimyasal atağa dirençlidirler ve HCl, H₂SO₄, kaynayan HF (sulu), HNO₃ buharı ile reaksiyon vermezler. Nonoksit cüruf ile kimyasal atağa dirençlidirler. Genel olarak ergimiş metale dirençleri çok yüksektir.

Silisyum karbürün genel zayıf noktası onun sinterlenmesinin zorluğu ve oksitleyici koşullarda kullanımın sınırlı olmasıdır. Refrakterlerde kullanılan SiC sentetik malzemedir. Saf durumda SiC renksiz, geçirgen malzemedir. Refrakterler için kullanılan endüstriyel kalitede SiC empüriteler nedeniyle renklidir. Genel olarak yeşil SiC 'in yüksek safiyette, siyah SiC 'in düşük safiyette olduğu bilinir. Refrakterlerde renklerin farkı anlamlı olmayabilir.

Karbon Refrakterler:

Elementel durumda kullanılabilen tek refrakter malzeme karbondur. Karbon refrakterler çok çeşitli refrakter malzemeyi içerir; kok, antrasit, doğal grafit ve yapay grafit malzemeleri. Bunlar ya 1200 °C 'de pişirilir veya 2500 °C 'nin üzerinde grafitleştirilir.

Sıradan seramik refrakterlerden farklı olarak, karbon refrakterler elektriksel iletkenliğe, yüksek ısı iletkenliğe ve süper termal şok direncine sahiptir. Ayrıca, çoğu malzemede yüksek sıcaklıklarda dayanımın düşmesine karşın, yapay grafitte 2500 °C civarına dek yükselir. Benzer olarak, karbonlu refrakterlerde grafitleşmenin başladığı sıcaklığa dek yüksek sıcaklık dayanımı artar.

Diğer özelliklerin yanında, karbon refrakterler ergimiş metal ve cürufa çok dirençlidir. Birkaç

metreye kadar büyük boyutlu bloklar üretilir. Bu bakımdan, özellikle yüksek fırınların en sıcak kısımlarında, elektrik ark fırınlarında, kupol ocaklarında, ergimiş metal için pota ve geçiş bölgelerinde ve alüminyum indirgeme hücrelerinin katotlarında kullanılır. Karbonun dezavantajı ise yüksek sıcaklıklarda oksijen, karbon dioksit ve buhar gibi maddeler tarafından rahatlıkla oksitlenmesidir.

Karbon refrakterler için kullanılan hammaddeler: petrol koku, katran koku (pitch coke), metalurjik kok, kalsine antrasit, doğal grafit (amorf veya kristal), yapay grafit ve ikincil olarak; bazı dolgu malzemeleri, fenolik kalıntı ve bazı bağlayıcılarıdır. Oksitler, karbürler, nitrürler ve borürler gibi bazı metal tozları ve katkıları özelliklerin geliştirilmesi için gereklidir.

Ürünün özelliklerini seçilen hammadde ve boyut dağılımı belirler. Petrol koku ve katran koku düşük kül oranı ve daha fazla grafitleşme karakteristikleri nedeniyle yapay grafit için de hammadde olarak kullanılır. Bir tür ham petrolden elde edilen koklar, düşük ısıl genişleme katsayısına sahiptir ve grafitleşme eğilimi yüksektir, çelik üretimindeki UHP elektrodlarında özellikle kullanılır.

Bağlayıcı için, uygun akıcılığa, yeterli kompaktlığa, pişirilmiş bloklara yüksek dayanım sağlayan yüksek koklaşma değerine sahip olan kömür katranı kullanılır. Kalıplama konusunda, katranın yanında yüksek koklaşma değerine sahip hem novolak hem de resol fenol reçineleri ek olarak kullanılır.

Karbon refrakterler bağlayıcı ile karıştırılmış hammaddelerin şekillendirilmesi ve pişirilmesi işlemlerini kapsar. Pişirme sırasında katran emdirilebilir veya katran ayrılabilir. Pişirme sırasında grafitleşme sağlanırsa “işleme” sonrasında “yapay grafit” elde edilebilir. Elenip tartılan hammadde 120-160 °C sıcaklıkta bir bağlayıcıyla karıştırılır, gerekirse katkı maddeleri kullanılır. Katranın yumuşama sıcaklığından 60 °C yüksek bir sıcaklık karıştırma için uygundur. Karıştırılmış malzeme 100-130 °C 'de ekstrüzyonla veya 70-110 °C 'de kalıplama ile üretilir. Her ne kadar proses sırasında topraklar ekstrüzyon yönüne paralel olarak yönelme eğiliminde olsalar ve bu durum üründe anizotropiye neden olsa da, uzun blokların seri üretiminde ekstrüzyon uygun prosestir.

Yoğunluğu azaltıcı bağlayıcı maddenin olması koşuluyla kalıplama yöntemi düşük porozitedeki yoğun bloklar için uygundur. Kalıplama yönteminde, topraklar presleme yönüne dik yönde yönelirler, fakat üründe anizotropi ekstrüzyondakinden daha düşüktür. İzotropik blokların gerektiği durumlarda, karışım oda sıcaklığında kauçuk bir kalıbın içine yerleştirilir ve 98 MPa civarındaki bir basınçta hidrostatik kalıplama uygulanır.

Ham bloklar genellikle pişirme sırasındaki yumuşama ve oksitlenme nedeniyle meydana gelen deformasyonu önleyecek şekilde kok içerisine paketlenir: 800-1300 °C 'de pişirilir, 10 ila 20 gün içerisinde sıcaklık yavaşça artırılır, sonra 5 ila 10 gün içerisinde soğutulur. Karbon ve grafitik refrakterlerde, pişirme işlemi –blokların kullanım sıcaklıkları pişirme sıcaklığından genellikle yüksektir- çok daha yüksek bir sıcaklıkta uygulanır.

Yapay grafitler söz konusu olduğunda, özellikle ardından grafitleştirme prosesi uygulandığında bloklar biraz daha düşük sıcaklıkta pişirilir; ürünlerin dayanım ve ısıl iletkenliklerinin düşmemesi için pişirilmiş bloklara katran emdirilir ve yeniden pişirilir. 2500-3000 °C sıcaklıkta direnç ısıtma ile grafitleştirilir.

Pişirilmiş veya grafitleştirilmiş karbon refrakter malzemeler istenen boyut ve şekle gelmesi için karbür veya elmas gereçlerle işlenir.

5000 m³ iç hacme sahip olan geniş bir yüksek fırının kütesinde 160 değişik biçimde karbon blok vardır. Toplam 1500 blok gereklidir ve bunların toplam ağırlığı da 1800 tondur.

Bloklar arasında 0.3-1.0 mm mesafeye ve sıkı montaj toleranslarına gereksinme vardır. Yüzeyleri işlenmiş bloklarla, fırının çapına uyması için, deneme montajı uygulanır, daha uygun olması için gerekirse yeniden konumlanır. Fırının alt kısmının inşası için uygulanan yöntemler: (a) kilit yöntemi (b) blokların yüzmesini önleyecek şekilde blokları tutan sütun yöntemi (c) ergimiş demirin blokların alt yüzeyine emilimini önlemek amacıyla uzun blokların düşey olarak istiflendiği düşey istifleme yöntemi.

Yan duvarda da, pek çok katmana sınama montajı uygulanır ve tasarımı garantilemek için modifiye edilir. Önceden montajlanmış katmanlar sökülür, asıl fırına transfer edilir ve aynı şekilde montajlanır. Fırın refrakterleri karbon çimentosu ile veya karbon çimentosu olmadan montajlanır. Çelik zırh ve karbon bloklar arasındaki boşluk ise yüksek ısı iletkenlik ve elastisiteye sahip karbon pasta ile doldurulur.

Yüksek fırın karbon refrakterler için en büyük endüstriyel uygulamadır, daha sonra alüminyum indirgeme hücrelerinin katodları gelir. Farklı uygulamalar için farklı özelliklerde refrakterler geliştirilmiş ve geliştirilmektedir. Bunların hepsi her fırında kullanılmaz ve hepsinin başka türlü hasara uğrama mekanizması vardır.

3.2. Bazı Oksijen Konverterlerinde Kullanılan Refrakterler

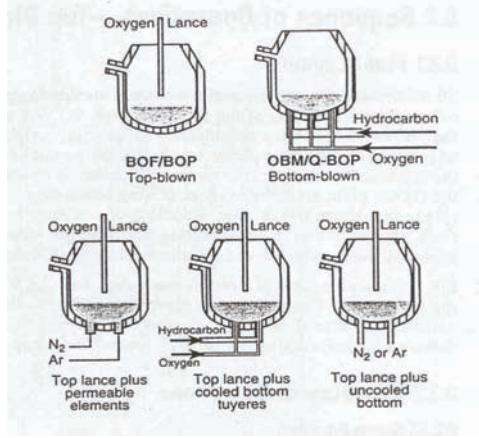
Yüksek fırından kazanılan sıvı ham demir; %3.5 - 4.5 C, %0.3 - 1.5 Si, %0.25 - 2.2 Mn, %0.05 - 0.20 P, %0.03 - 0.05 S ve empürite seviyelerinde diğer bazı elementleri içerir. Sıvı ham demirin çeliğe dönüştürülmesi günümüzde bazı oksijen konverterlerinde yapılır. İşlemin esası, sıvı ham demirdeki ve çelik hurdasındaki karbonun ve empüritelerin oksitlenmesiyle sıvı metalin çelik için uygun bileşim aralığına getirilmesidir. Oksitlenen maddeler cürufta toplanır, karbon da CO olarak yanar ve sistemden ayrılır. Çelikte istenmeyen maddelerin konverterde rafinasyonları amacıyla çalışma süresinin uzatılması, cüruftaki demir oksit seviyesini yükselteceğinden refrakter tüketimini artırır.

Günümüzde, ticari proseslerde, oksijen konverterleri olarak Şekil 2 'de şematik olarak gösterilen üç yöntem kullanılır:

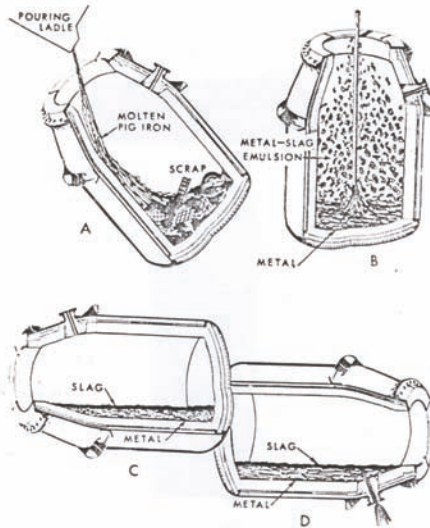
(1) Bunlardan biri üstten üflelidir. BOP denen (Amerika Birleşik Devletlerinde BOF denmektedir) bu tipte oksijen sıvı banyoya üstten, özel nozulları bulunan bir boru veya lans ile süpersonik hızla üflenir. Bazı refrakterlerle kaplanmış olarak, konsantrik fiçli biçimli dizayn edilmişlerdir. Sabit bir yatay eksen etrafında eğilebilen konverter, oksijen enjeksiyonu sırasında dik tutulur. Konverterin içi, dıştaki çelik zırhdan sonra, emniyet kaplaması olarak, bir sıra yanmış magnezit tuğla ile kaplanmıştır. Çalışma kaplaması olan bunun iç kısmındaki kaplama ise; karbon bağlı yanmamış veya karbon emdirilmiş yanmış magnezit tuğla ile kaplanır. Fırının çanak şeklindeki tabanı da; çelik zırhdan sonra emniyet kaplaması olarak, bir veya daha çok tabaka halinde yanmış magnezit tuğla ve çalışma yüzeyi olarak, karbon bağlı veya karbon emdirilmiş yanmış magnezit tuğla kaplanır. Oksijen konverterlerinde ince ve kaba hurda 1:1 oranlarında kullanılmaya özen gösterilir. Fırın refrakterlerini aşınmadan ve yırtılmadan korumak

için ilk önce ince hurda şarj edilir. Ardından kaba hurda ve sıvı ham demir şarjı yapılır (Şekil: 3).

(2) Bunlardan bir diğeri 1970 'lerde geliştirilen alttan üflemelidir. Amerika Birleşik Devletlerinde Q-BOP, Almanya ve Kanada 'da OBM denen bu tipte oksijen konverterin tabanındaki iki konsantrik boru içeren tüyerlerden üflenir. Oksijen; merkezdeki iç borudan, hidrokarbon soğutucular da; bunun dışındaki halkadan enjekte edilir. Birçok alttan üfleme prosesi hidrokarbon soğutucu olarak metan veya propan kullanılırken, bazıları fuel oil kullanılır. Hidrokarbon soğutucular sıvı çelik sıcaklığında parçalanırlar, tüyer ucundaki ısıyı absorblarlar ve oksijen tüyerini aşırı ısınmaktan korurlar.

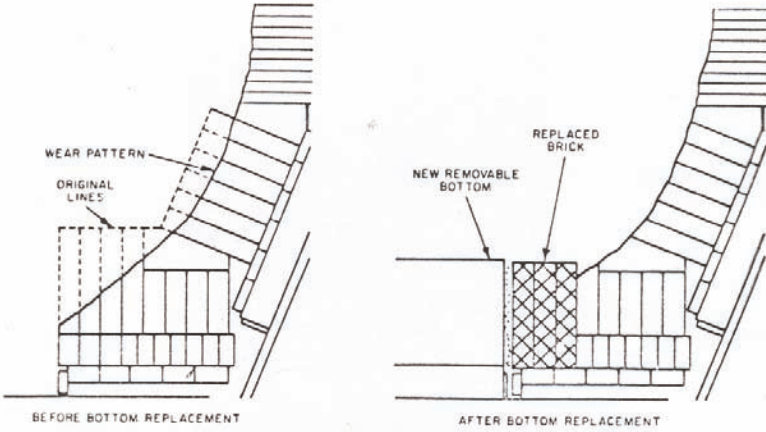


Şekil 2: Bazı Oksijen Konverteri ile çelik üretiminde oksijen ve/veya diğer gazları sağlamada farklı üfleme yöntemleri.



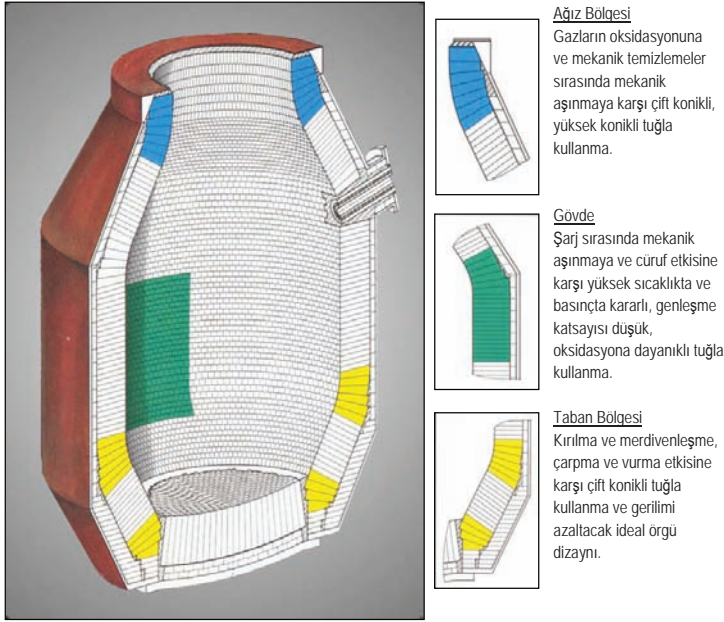
Şekil 3: Operasyonun çeşitli periyotları sırasında BOP 'nin darbe ve erozyona maruz kalması. A : Şarj, B : Oksijen üfleme, C : Numune alma, D :Döküm

Alttan üflemleri konverterler birkaç konunun dışında üstten üflemlilere benzerler. En önemli fark, oksijen potansiyelinin BOP 'den daha düşük olmasıdır. Q-BOP 'nin bu karakteristiği, demirin FeO olarak cürufa geçişini düşürür, dolayısıyla demir kaybını düşürür ve daha yüksek oranda manganezi çelikte tutar. Cürufta FeO 'in görece az olması refrakter tüketimini düşürür. Q-BOP 'nin verimi BOP 'den %1.5-2.0 daha yüksektir. Q-BOP 'de düşük FeO oluşması nedeniyle, BOP 'ye kıyasla daha az hurda ergitilir. Sonuç olarak da Q-BOP 'de operasyon daha kolaydır. Q-BOP fırınlarında dıştaki çelik zırh iç taraftan refrakterlerle kaplanmıştır. Tüyer fırın tabanına monte edilmiştir ve fırının diğer bölümlerinden ayrılabilir özelliktedir. Q-BOP 'nin fıçı ve koni kısımlarında geleneksel BOP refrakterleri kullanılır. Çünkü servis BOP ile tamamen aynıdır. Genellikle taban, tüyer monte edilmiş çelik plakalarla oluşturulur. Çelik plakanın tüyer etraflarında refrakterler bulunur. Tuğla veya monolitik refrakterler kullanılabilir. Şekil 4 'te Q-BOP fırın tabanındaki aşınmış sabit taban bölgesinin yamadan önceki ve tuğla yamanın yerleştirilmesinden sonraki görünüşü verilmiştir. Q-BOP fırının taban astarları genellikle 500 ısıtma kadar kullanılabilir. Fıçı ve koni kısımlarındaki astarlar ise 1000-1500 ısıtma kullanılabilir. %4-6 MgO içeren cüruf oluşturmak refraktere cürufun etkisini azaltır ve kaplamanın ömrünü uzatır.



Şekil 4: Q-BOP fırın tabanındaki aşınmış sabit taban bölgesinin yamadan önceki ve tuğla yamanın yerleştirilmesinden sonraki görünüşü.

(3) Proseslerin üçüncü grubu birleşik üfleme içerir (Combination blowing or top and bottom blowing, or mixed blowing process) Birleşik üflemleri proseslerin genel bir sınıfında oksijen üflemede üst lans kullanılır ve banyoyu karıştırmak için inert gaz fırın tabanındaki tüyerlerden veya geçirgen elemanlardan verilir. Birleşik üflemleri proseslerin diğer bir sınıfında, bir miktar oksijen konverterin üst bölümündeki üst lansla verilir ve dengeleyecek miktardaki oksijen de Q-BOP tipindeki gibi konverterin tabanındaki tüyerden verilir. Bu proseslerde, banyoyu karıştırmak amacıyla, tabandan verilen gaz; oksijenden argon veya azota da dönüştürülebilir. Bu konverterler cürufta daha düşük oranda demir oksit oluşarak üretimin yapılabildiği fırınlardır. Cürufta FeO 'in görece az olması refrakter tüketimini düşürür. Bu proseslerde cüruf ve metal arasındaki fosfor ve kükürt dağılımı ve geri kalan manganez oranları daha yüksektir. Daha düşük karbon içerikli çelik üretilebilir. Sonuç olarak proses daha iyi kontrol edilebilmektedir. Bu proses ARBED/IRSID 'da geliştirilmiştir. Bu prosesde oksijen üst lansla üflenirken inert gaz fırın tabanındaki tüyerlerden gönderilir.



Şekil 5: Bazık oksijen fırınlarının (BOP) farklı bölgeleri ve bu farklı bölgelerdeki çalışma koşullarının olumsuz etkilerine karşı çözüm önerileri.

Bazık oksijen konverterindeki refrakterler, işlemlerden ve reaksiyonlardan etkilenirler. Demir oksitlerin refrakter tüketiminde oldukça etkili olduğu bilinir. Bunların dışında fiziksel etkileşimler de olmaktadır. Bu nedenle bazık oksijen konverterlerinde bazık karakterli karbon emdirilmiş magnezit ve magnezyumalüminat esaslı tuğlalar kullanılmaktadır. Şekil 5 'te bazık oksijen fırınlarının (BOP) farklı bölgeleri ve bu farklı bölgelerdeki çalışma koşullarının olumsuz etkilerine karşı çözüm önerileri verilmiştir.

1980'e kadar konverter astarı olarak dolomit tuğlalar yaygın olarak kullanılmışlardır. Günümüzde yerini magnezit karbon tuğlalar almıştır. Bugün pişmiş dolomit tuğla ikincil rafinasyon fırınlarında, çimento döner fırınlarda kullanılmaktadır.

Magnezit refrakterler bazık refrakterlerin klasik tipidir. Yüksek refrakterlikle karakterize edilirler (MgO ergime noktası= 2850 C). Magnezit refrakterler demir çelik üretim teknolojisinin gelişmesinde önemli rol oynamıştır. Ham maddenin büzülmesi ve yüksek genişleme oranı ve demir oksit, kalsiyum veya silika gibi empüriteler olumsuzluklarıdır. Performansı geliştirmek amacıyla, magnezit esaslı refrakterler olarak magnezitin alümina, krom, karbon ve dolomit ile birleşik refrakterler üretilmektedir. Ancak magnezit-krom refrakterlerinde 6 değerlikli kromun varlığı nedeniyle atığı çevre sorunudur. Magnezit-krom refrakterlerinin kullanımı magnezit-karbon ve yüksek kaliteli direkt bağlı türlere bıraktığı için kullanımı azalmıştır.

Magnezit spinel refrakterler bütün bazık refrakterlerin karakteristiği olan mükemmel termal şok direncine ve yüksek refrakterliğe sahiptir. Sentetik spinel (%50 Al_2O_3 ve %50 MgO) veya %70 Al_2O_3 ve %30 MgO) ve %98 MgO kalitedeki deniz suyu magneziti üretimde kullanılır. Fakat

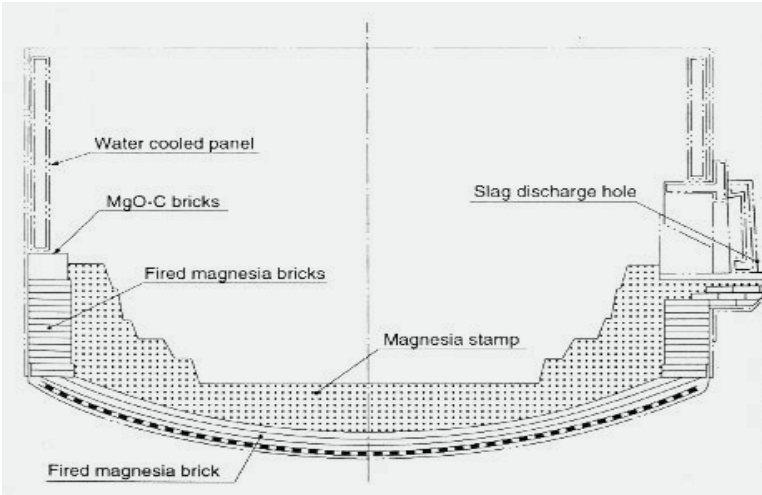
ucuz maliyetle üretme gerekliliği nedeniyle doğal magnezit agrega, deniz suyu magnezitin yerini almaktadır. Uygun boyutdaki hammaddeler karıştırılır, şekillendirilir ve pişirilerek üretim gerçekleştirilir. Korozyon direnci magnezya-krom tuğla kadar iyi olmadığı halde, magnezya spinel tuğlalar mükemmel termal şok direncine sahiptirler. Bu nedenle çimento döner fırınlarının sıcaklık değişimi büyük olan soğuma ve geçiş bölgelerinde kullanılırlar ve magnezya-krom tuğlaların yerini almaktadır.

4. ELEKTRİK ARK FIRINLARINDA KULLANILAN REFRAKTERLER

Elektrik ark fırınları çelik hurdasını ergiterek ve rafine ederek çelik üreten donanımlardır. Fırında rafinasyon işlemleri bazik koşullarda yapılır. Magnezit esaslı refrakterler kullanılmaktadır. Fırının duvarlarında kullanılan magnezit refrakterler bazik cürufa karşı çok iyi direnç gösterirler. Katran ve zift emdirilerek bu özellikleri artırılmıştır.

Fırının tabanı ve alt yan kısımları termal, mekanik ve kimyasal aşınmaya karşı dövme harcı ile kaplanır. Aşınmanın yoğun olduğu cüruf seviyesi %96-98 MgO içeren zift emdirilmiş magnezit refrakter ile kaplanır.

Cüruf seviyesi ile soğutma panelleri arasındaki bölge, termik şoka dayanıklı çok temiz MgO sinterinden yapılan %7-18 C 'lu magnezit karbon refrakter ile kaplanır. Cüruf seviyesi bitimi ile fırın ağzı arasında da pişirilmiş krom-magnezit (%60 MgO-%20 Cr₂O₃) refrakter ile kaplanmaktadır. Şekil 6 'da fırının gövde yapısının kesiti görülmektedir.



Şekil 6. Elektrik Ark Fırınının gövde yapısının kesiti.

SONUÇ

En çok refrakter kullanan demir çelik endüstrisinde, üretim fırınlarında, yapılan işlemlerin özelliklerine göre refrakterler kullanılır. Yüksek fırınlarda nötr ve asidik refrakter olarak şamot tuğlalar, SiC tuğlalar ve karbon tuğlalar kullanılmaktadır. Yüksek alüminalı şamotlar ve karbon emdirilmiş SiC refrakterler daha iyi sonuç vermektedir. Bazik oksijen konverterlerinde ve

elektrik ark fırınlarında bazik karakterli karbon emdirilmiş magnezit ve magnezyumalüminat esaslı tuğlalar kullanılmaktadır. Demir çelik üretim teknolojisinin gelişmesi refrakterlere çok bağımlıdır. Bu bakımdan ihtiyaçlara cevap veren refrakterlerin geliştirilmesi çok önemlidir.

KAYNAKÇA

1. Y. Shinohara, Refractories Handbook, The Technical Association of Refractories, Japan, 1998.
2. Ed., R. J. Fruehan, The Making, Shaping and Treating of Steel, 11 th Edition Steelmaking and Refining Volume, 1998

ALKALİ DİRENCİ YÜKSEK SiC VEYA ZrO₂ İÇERİKLİ REFRAKTER MALZEMELERE ALTERNATİF ANDALUZİT İÇERİKLİ REFRAKTER TUĞLA ÜRETİMİNİN AR-GE ÇALIŞMASI

Volkan DEMİRSAN, İbrahim BÜYÜKÇAYIR

Haznedar Refrakter San. ve Tic. A.Ş.

ÖZET

Bu Ar-Ge çalışmasında, özellikle çimento sanayiinde kullanılan alkali direnci yüksek, SiC veya ZrO₂ içeren refrakter malzemelere alternatif olarak SiC veya ZrO₂ içermeyen, fakat alkali direnci yüksek, andaluzit esaslı tuğlaların üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada üretilen tuğlanın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile piyasada bulunan ticari ürünlerden yüksek alkali direncine sahip Andaluzit-SiC tuğla, yüksek ısı şok direncine sahip Andaluzit-Korund tuğla, yüksek aşınma direncine sahip fosfat bağlı Andaluzit-Korund tuğla ve yine yüksek aşınma direncine sahip fosfat bağlı Andaluzit tuğla numunelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Alkali direnci, aşınma direnci, ısı şok direnci

R&D STUDY FOR MANUFACTURE OF ANDALUSITE BASED REFRACTORY BRICK WHICH WILL BE ALTERNATIVE FOR SiC AND ZrO₂ BASED REFRACTORY MATERIALS WITH HIGH ALKALI RESISTANCE

ABSTRACT

In this R&D study, manufacture of Andalusite brick without SiC and ZrO₂ content was searched as an alternative of SiC and ZrO₂ inclusive high abrasion resistant refractory materials used especially in Cement Industry. Following bricks were compared in this study together with the physical properties and chemical analysis of the Andalusite brick manufactured;

- Regular high alkali resistant Andalusite-SiC brick,
- Andalusite-Corundum based brick with high thermal shock resistance,
- Phosphate bonded Andalusite-Corundum brick with high abrasion resistance,
- Phosphate bonded Andalusite brick with high abrasion resistance

Keywords: Abrasion resistance, alkali resistance, thermal shock resistance

1.GİRİŞ

Demir çelik, çimento, seramik, cam ve demir dışı metal gibi ısı işlemlerin kaçınılmaz olduğu tüm sektörlerde, maliyet düşürmek üzere yapılan çalışmalardan biri de üretimde behar ton için tüketilen refrakter malzeme miktarlarını mümkün olduğunca düşürmek veya aynı performansı sağlayabilecek ürünler kullanmaktır. Bu durum, refrakter malzeme üreticilerinin, daha uzun

ömürlü ve düşük maliyetli ürün geliştirme baskısını sürekli olarak üzerinde hissetmelerine sebep olmaktadır.

Alışagelmiş bu durumun yanında zaman zaman, birden fazla etkenin baskın olduğu özel proses koşullarında yine farklı direnç özelliklerini bünyesinde barındıran ürünlere ihtiyaç duyulmaktadır. Örneğin, yüksek aşınma direnci ve yüksek ısı şok direnci gibi. Bu gibi durumlarda malzemenin düşük maliyetli olmasından çok, birden fazla etkene karşı olan direncini sağlar olması önemli olmaktadır.

Benzer biçimde bir amaçla yapılan bu Ar-Ge çalışmasında, yüksek aşınma, ısı şok ve alkali direncine sahip fakat ZrO₂ ve SiC içermeyen andaluzit bazlı yeni bir yüksek alumina tuğla üretimi gerçekleştirilmiştir. Alkali direnci genelde kolaylıkla ZrO₂ veya SiC ilavesi ile artırılmaktadır. Isıl şok direnci ve aşınma direnci ise ana hammadde olarak andaluzit kullanımıyla, uygun tane dağılımı, saf alumina ilavesi ve uygun püsim sıcaklıkları gibi yöntemler ile istenen düzeyde elde edilebilmektedir. Ancak bu çalışmada her üç direnç özelliğinin bir arada sağlandığı bir ürün geliştirilmiştir.

Ağırlıklı olarak çimento sektöründe kullanılan bazı ticari ürünler ile bu yeni tuğlanın özellikleri karşılaştırılarak sonuçları irdelenmiş ve sonuçlar aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

2.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Piyasada bulunan ticari ürünlerden yüksek alkali direncine sahip Andaluzit-SiC tuğla (Numune 1), yüksek ısı şok direncine sahip Andaluzit-Korund tuğla (Numune 2), yüksek aşınma direncine sahip fosfat bağlı Andaluzit-Korund tuğla (Numune 3) ve yine yüksek aşınma direncine sahip fosfat bağlı Andaluzit tuğla (Numune 4) ile geliştirilen yeni ürün Hazal T2AR tuğla numuneleri laboratuvarda teste alınmışlardır. Yapılan fiziksel ve kimyasal analizlerinin yanı sıra tüm numunelerin alkali dirençleri, ısı şok dirençleri ve aşınma dirençleri de ayrı ayrı test edilmiştir.

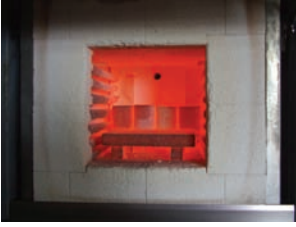
Yukarıda bahsi geçen tüm tuğlalardan numuneler, elmas uçlu testere ile kesilerek alınmış ve sırasıyla hacim ağırlığı ve görünür porozite, soğuk basma dayanımı, ısı şok direnci, aşınma direnci ve alkali direnci testleri ile kimyasal analizleri yapılmıştır.

Hacim Ağırlığı ve görünür porozite testi ASTM C20 [1] standardına uygun olarak yapılmıştır. Numuneler 50*50*50 mm ölçülerinde ve en az iki orijinal yüzey içerecek şekilde kesilmiş ve kurutucuda 110°C' de 12 saat süresince kurutulmuştur. Kuru ağırlıkları kaydedildikten sonra 2 saat boyunca kaynar su içinde bekletilerek tüm açık porlara suyun dolması sağlanmış, daha sonra oda sıcaklığındaki su içerisinde 12 saat boyunca bekletilmişlerdir. Bu süre sonunda, önce su içerisine daldırılmış vaziyette, daha sonra da üzerlerindeki su damlacıklarının nemli bir bezle silinmesini takiben su emdirilmiş halde tartılarak tartım değerleri kaydedilmiştir. Kaydedilen bu kuru, su içinde ve su emdirilmiş haldeki ağırlıklarından, hacim ağırlığı ve görünür porozite değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Soğuk basma dayanımı testi ASTM C133 [2] standardına uygun olarak yapılmıştır. Numuneler 50*50*50 mm ölçülerinde kesilmiş ve karşılıklı iki yüzeyi elmas uçlu zımpara taşı ile taşlanarak paralel ve pürüzsüz bir hale getirilmiştir. Daha sonra numuneler basma test cihazına, taşlanmış olan yüzeyleri yüke maruz kalacak şekilde, teker teker yerleştirilerek üzerlerine sabit bir hızda

yük uygulanmıştır. Her numunenin kırıldığı andaki yük değerleri kaydedilerek soğuk basma dayanımları kg/cm^2 cinsinden hesaplanmıştır.

Isıl şok direnci testi DIN 51068 [3] standardına uygun olarak yapılmıştır. Numuneler 50 mm çapında ve 50 mm yüksekliğinde silindirler halinde kesilerek 110°C ' de 12 saat kurutulmuşlardır. Daha sonra 950°C ' ye ayarlanmış fırın içerisine konularak 30 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiş (Resim 1(a)) ve süre sonunda çıkarılarak direkt olarak daimi beslemeli su havuzuna atılmışlardır (Resim 1(b)). Yaklaşık 3 dakika içinde elle tutulabilir sıcaklığa gelen numuneler su içerisinden alınarak, 110°C ' lik etüv içerisinde 30 dakika kurumaya bırakılmıştır (Resim 1(c)). Sonraki çevrimlerde, yalnızca fırında bekleme süresi 15 dakikaya indirilmiş, diğer süreler aynı kalmıştır. Bu şekilde numuneler 50. çevrim tamamlanıncaya kadar teste tabi tutulmuştur.



(a) Isıtma



(b) Şoklama



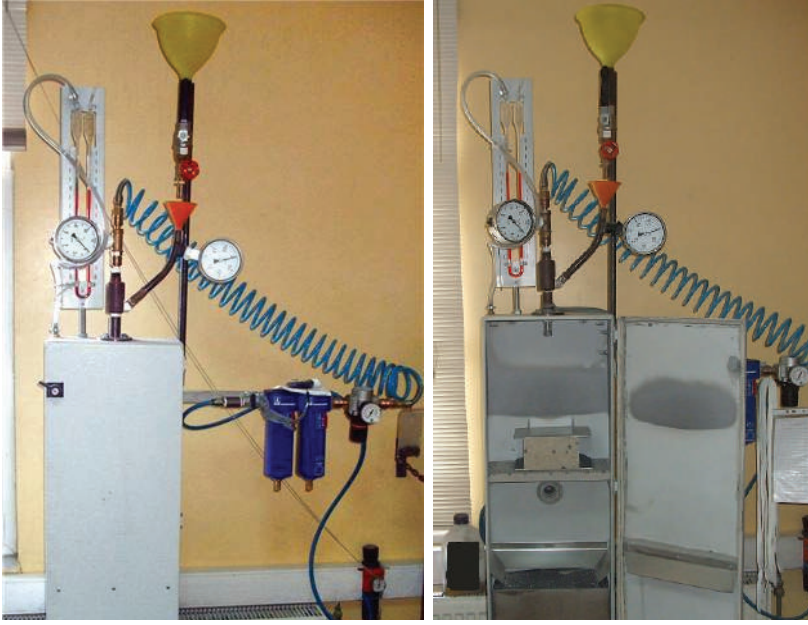
(c) Kurutma

Resim 1. Isıl şok direnci testinin aşamaları

Aşınma dayanımı testi ASTM C704 [4] standardına göre yapılmıştır. Numuneler $100*100*25$ mm ölçülerinde kesilerek 12 saat boyunca 110°C ' de kurutulmuş ve kuru ağırlıkları tartılarak ağırlık ve yoğunluk değerleri kaydedilmiştir. Numuneler tek tek aşınma test cihazı içerisine yerleştirilerek üzerlerine 1 kg' lık SiC tozu, sabit bir mesafeden basınçlı hava yardımıyla 7,5 dakika süresince püskürtülmüştür. Daha sonra numuneler tekrar tartılarak ağırlık değerleri kaydedilmiş ve ağırlık kaybı ile yoğunluk değerlerinden aşınma miktarları cm^3 cinsinden hesaplanmıştır. Aşınma cihazının görüntüleri Resim 2' de verilmiştir.

Alkali direnci testi için numuneler $80*80*80$ mm ölçülerinde kesilmiş ve bir yüzeylerinin ortasına 40 mm çapında ve 40 mm derinliğinde delikler açılmıştır. 110°C ' de 12 saat kurutulduktan sonra numunelerin delik haznelerine 50 g potasyum karbonat (K_2CO_3) tozu doldurulmuştur. Numuneler fırına yerleştirilerek 1150°C ' de 7 saat süresince bekletilmiş ve süre sonunda soğumaya bırakılarak oda sıcaklığına düşmeleri beklenmiştir. Oda sıcaklığına gelen numuneler ortalarından kesilerek içyapılarındaki alkali nüfuzu incelenmiştir.

Kimyasal analiz numuneleri soğuk basma dayanımı sonucu kırılan parçaların önce çeneli kırıcıda 5 mm altına, daha sonra da halkalı öğütücüde 63 mikron altına öğütülmesi ile hazırlanmıştır. Öğütülen her numunenin tozundan yaklaşık 1 g alınarak lityum tetraboratla karıştırılıp platin kroze içerisinde eritiş yapılmış, eritiş mamulü platin kalıp içerisine dökülüp hızlı soğutma ile camsı hale getirilmiştir. Bu camsı numuneler XRF spektrometresine yerleştirilerek kimyasal analizleri işletme içinde oluşturulmuş alümina metoduna göre yapılmıştır.



Resim 2. ASTM C704 standardına uygun olarak tesis edilmiş aşınma direnci test düzeneği

3. LABORATUAR TEST SONUÇLARI

Numunelere uygulanan testlerin sonuçları topluca Tablo 1 ve Tablo 2’ de verilmiştir.

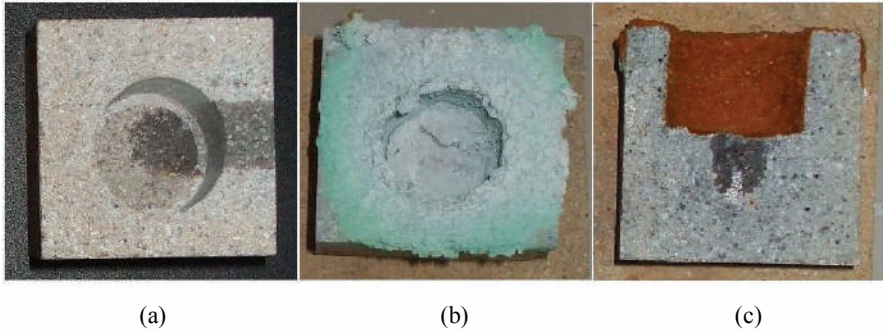
Tablo 1. Numunelerin kimyasal analiz sonuçları

Bileşen	Hazal T2AR	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4
Al ₂ O ₃ (%)	57.72	43.39	65.90	66.79	59,85
SiO ₂ (%)	39,89	25.23	31.92	30.66	37.14
Fe ₂ O ₃ (%)	0.79	0.66	0.85	0.74	0.92
P ₂ O ₅ (%)	0.28	0.18	0.24	1.09	0.98
Na ₂ O (%)	0.11	0.56	0.10	0.11	0.11
K ₂ O (%)	0.16	0.59	0.22	0.18	0.23
SiC (%)	-	27.6	-	-	-

Tablo 2. Numunelerin fiziksel test sonuçları

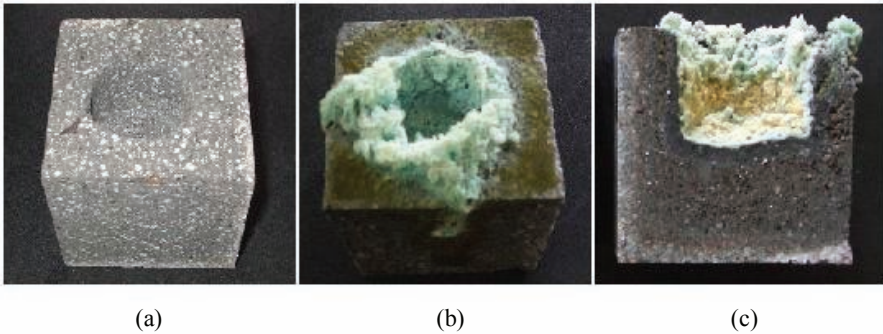
Fiziksel Özellik	Hazal T2AR	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4
H.Ağırlığı (g/ cm ³)	2,67	2,69	2,67	2,71	2,63
G.Porozite (% hacim)	9,7	13,6	15,3	13,6	14,0
S.B.D. (kg/ cm ²)	970	882	690	753	754
Aşınma D. (cm ³)	6,0	10,9	14,1	8,2	8,8
Isıl Şok D. (çevrim)	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50
Alkali Direnci	Çok yüksek	Çok yüksek	Düşük	Düşük	Düşük

Refrakter malzeme seçiminde, alkali nüfuzunun fiziksel olarak refrakter astar içerisine az olması için porozitenin düşük olması istenmektedir [5]. Numunelerin porozite değerleri incelendiğinde porozitesi en düşük tuğla numunesinin Hazal T2AR olduğu görülmektedir. Dolayısıyla alkali direnci konusunda en iyi sonucun Hazal T2AR numunesinden alınabileceği rahatlıkla söylenebilir. Resim 3' de verilen Hazal T2AR numunesinin alkali direnci testi öncesi ve sonrası görüntüleri bunu teyit eder niteliktedir. Numunenin kesit görüntüsü (Resim 3.(c)) incelendiğinde malzemenin alkaliyle temas eden yüzeylerinde herhangi bir alkali nüfuzunun oluşmadığı gözlenmektedir.



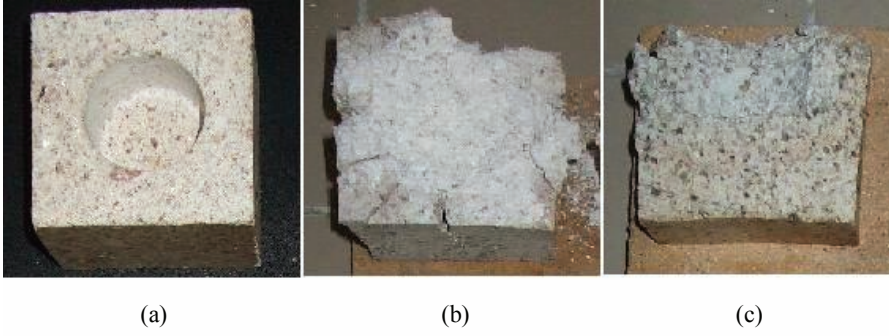
Resim 3. Hazal T2AR tuğlasının alkali direnci testi öncesi (a) ve sonrası genel (b) ve kesit (c) görüntüleri

Yüksek alkali direncine sahip bir diğer ürün de, bu amaçla üretilmiş olan SiC içerikli andaluzit tuğla numunesidir. Numunenin kesit görüntüsünde (Resim 4.(c)) alkali ile temas halinde olan yüzeylerde 3-4 mm kalınlığında başkalaşmış bir bölge oluştuğu, ancak numunenin fiziksel olarak herhangi bir zarara uğramadığı açıkça görülmektedir.

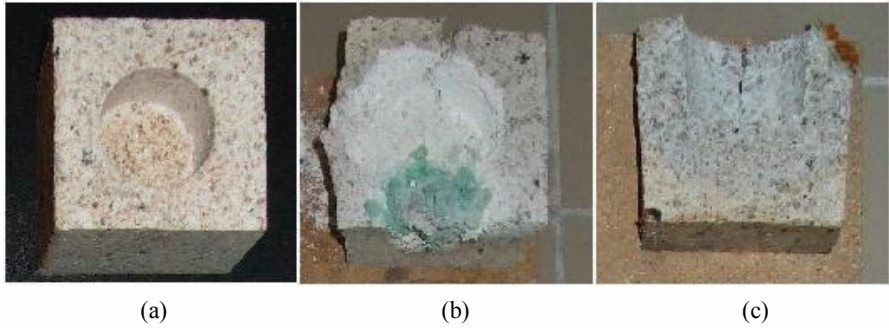


Resim 4. Numune 1 tuğlasının alkali direnci testi öncesi (a) ve sonrası genel (b) ve kesit (c) görüntüleri

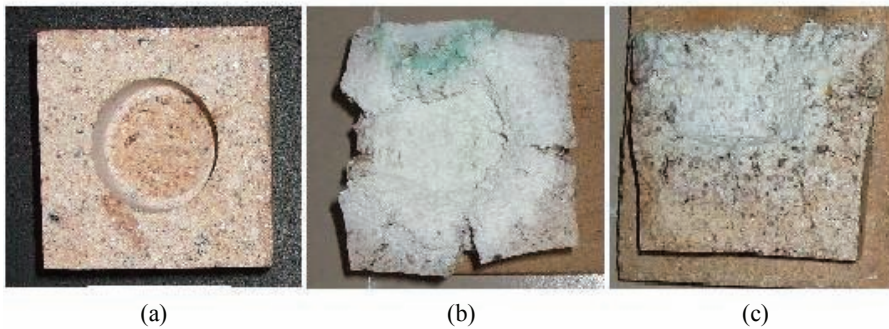
Diğer üç ticari kalite ise yüksek sıcaklıkta alkalinin etkisi ile ağır fiziksel hasara uğramışlardır. Numunelerin alkali direnci testi öncesi ve sonrası görüntüleri Resim 5, 6 ve 7' de verilmiştir.



Resim 5. Numune 2 tuğlasının alkali direnci testi öncesi (a) ve sonrası genel (b) ve kesit (c) görüntüleri

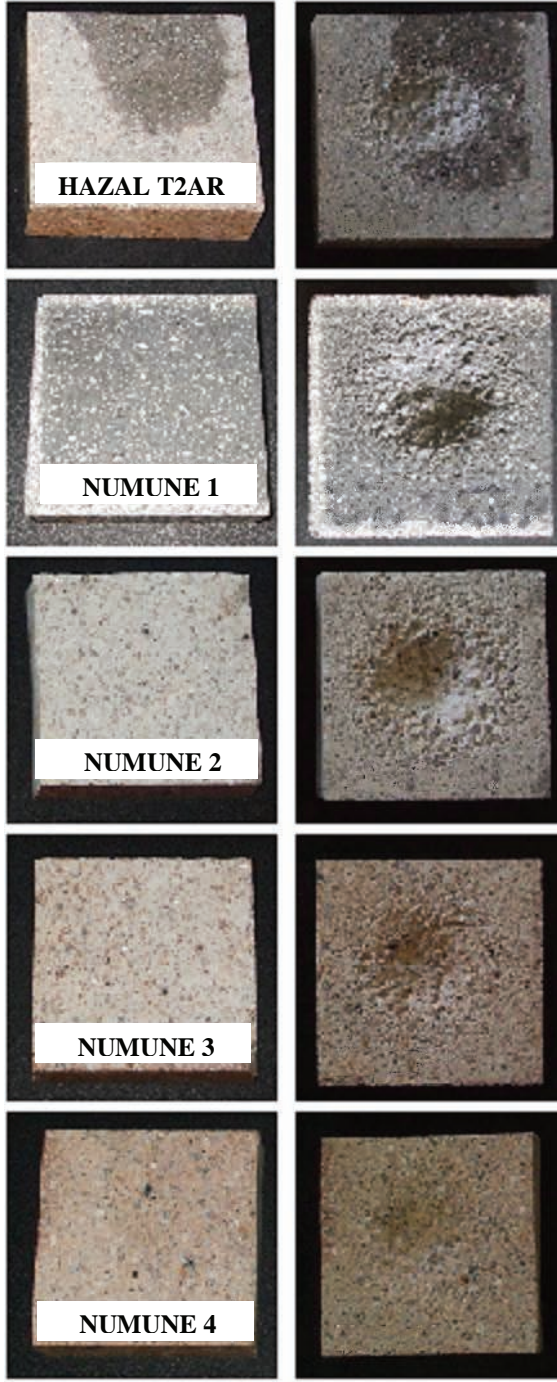


Resim 6. Numune 3 tuğlasının alkali direnci testi öncesi (a) ve sonrası genel (b) ve kesit (c) görüntüleri



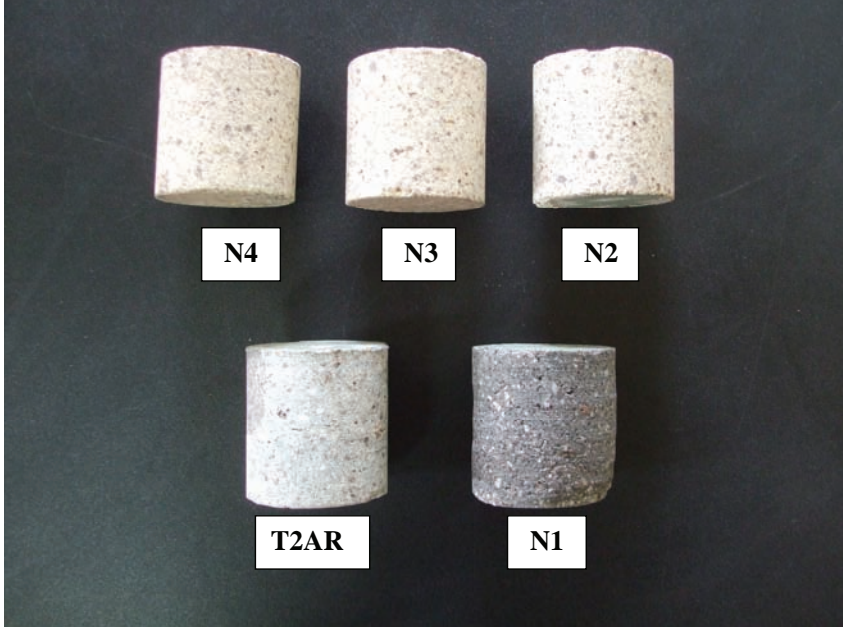
Resim 7. Numune 4 tuğlasının alkali direnci testi öncesi (a) ve sonrası genel (b) ve kesit (c) görüntüleri

Yüksek aşınma direnci özelliğine sahip fosfat bağlı Numune 3 ve Numune 4 numunelerinin aşınma direnci sonuçları Tablo 2' den de görüleceği gibi oldukça iyi çıkmıştır. Seramik bağlı Hazal T2AR numunesi ise aşınma direnci konusunda diğer tüm kalitelerden daha iyi sonuç vermiştir. Numunelerin aşınma direnci öncesi ve sonrası görüntüleri Resim 8' de verilmiştir.



Resim 8. Numunelerin aşınma direnci testi öncesi (sol) ve sonrası (sağ) görüntüleri

Tüm numunelerin soğuk basma dayanımı sonuçları ve ısıl şok direnci değerleri tatmin edici bir şekilde yüksek bulunmuştur. Numunelerin ısıl şok direnci testi 50. çevrim sonrası görüntüleri Resim 9’ da verilmiştir.



Resim 9. Numunelerin 50 çevrim sonrası ısıl şok direnci görüntüleri

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Numunelerin laboratuvar sonuçlarının daha anlamlı bir şekilde yorumlanabilmesi için Tablo 3’ teki derecelendirme yapılmıştır. Burada;

- ***** :Çok yüksek
- **** :Yüksek
- *** :İyi
- ** :Vasat
- * :Düşük, direnç değerlerini ifade etmektedir.

Tablo 3. Numunelerin aşınma direnci, ısıl şok direnci ve alkali direnci derecelendirmeleri

	Aşınma Direnci	Isıl Şok Direnci	Alkali Direnci
Numune 1	****	*****	*****
Numune 2	***	*****	*
Numune 3	****	*****	*
Numune 4	****	*****	*
Hazal T2AR	*****	*****	*****

Bu tablonun yardımıyla aşağıda maddeler halinde verilen yorumlar yapılabilir;

- Oldukça yüksek bir yüzdede SiC içeren Numune 1, doğal olarak yüksek alkali direncini göstermiştir. Yine yüksek SiC oranı nedeni ile aşınma direnci ve ısıl şok direnci özellikleri de tatmin edici değerlerdedir. Ancak oksidatif ortamlarda SiC' nin oksidasyonu sonucu camsı faz miktarının artması, ısıl şok direncini olumsuz yönde etkileyebilir.
- Numune 2, özellikle yüksek ısıl şok direnci gerektiren koşullar için geliştirilmiş bir üründür. Elde edilen sonuçlar bunu teyit etmektedir. Ayrıca, özellikle aşınma direnci yüksek malzeme olarak tanımlanmamasına karşın aşınma direnci sonucu da iyi kabul edilen sınırlar içerisinde bulunmuştur. Fakat alkali direnci düşüktür.
- Fosfat bağlı Numune 3 ve Numune 4 ise özellikle aşınma direnci yüksek malzemeler olarak geliştirilmiş malzemelerdir. Elde edilen sonuçlar bu durumu teyit etmektedir. Bu malzemelerin de ısıl şok dirençleri yüksek düzeyde olmasına rağmen alkali dirençleri düşüktür.
- Hazal T2AR ise aşınma direnci, alkali direnci ve ısıl şok direnci bakımından çok yüksek seviyededir. SiC içermemesine rağmen alkali direnci Numune 1 kadar yüksektir. Isıl şok direnci Numune 2 kadar iyi çıkmıştır. Aşınma direnci ise fosfat bağlı Numune 3 ve Numune 4' ten daha iyi bir düzeydedir.

Sonuç olarak, bu çalışmada gerçekleştirilen Hazal T2AR tuğlası, karşılaştırıldığı diğer ürünlerin kendilerine özgü üstünlük özelliklerinin tümünü bünyesinde barındıran çok özel bir ürün olarak, birden çok koşulun etkin olduğu özel proses şartlarında dahi ihtiyacı karşılayabilecek nitelikte olduğunu ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

1. ASTM C20-00 “Standard Test Method for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water”, 2005
2. ASTM C133-97 “Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories”, 2003
3. DIN 51068 Part-1 “Testing of Ceramic Materials – Determination of Resistance to Thermal Shock – Water Quenching Method for Refractory Bricks”, 1976
4. ASTM C704-01 “Standard Test Method for Abrasion Resistance of Refractory Materials at Room Temperature”, 2006
5. İ. Büyükçayır, “Katı Atık Döner Fırın Refrakter Malzemeleri Temel Kriterler ve Korozyon Dirençleri”, I. Endüstriyel Fırınlara ve Refrakter Sempozyumu Bildiriler Kitabı S.31, 2005

MgO-C REFRAKTER TUĞLA ÜRETİMİNDE KULLANILAN SIVI NOVALAK REÇİNEDEKİ KATI MADDE VE VİSKOZİTE DEĞİŞİMLERİNİN ÜRÜNE ETKİLERİ

Ali SESVER¹, Beyhan ÖZDEMİR¹, Aytekin ARSLAN², Hayri BALTACIOĞLU²

¹Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş., ²Çukurova Kimya Endüstrisi A.Ş.

ÖZET

Bu çalışmada, MgO-C tuğla üretiminde bağlayıcı olarak kullanılan sıvı novalak reçine viskozite ve katı maddesindeki değişimin tuğla özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

Bu amaçla 25C° sıcaklığındaki viskozitesi 900 cp – 2500 cp aralığında olan 8 farklı sıvı novalak reçine kullanılarak MgO-C tuğla üretim denemeleri yapılmış, üretilen deneme tuğlalarda porozite, hacim ağırlık ve soğukta basma mukavemetleri incelenmiştir.

SUMMARY

In this study, the effect of viscosity and solid matter content of liquid novolac resins was studied on the physical properties of MgO-C bricks. For this purpose, MgO-C brick was produced by using eight different liquid novolac resins which have 900-2500 cp viscosity intervals at room temperature. Porosity, density and cold crushing strength values were measured and analysed.

1. GİRİŞ

MgO-C tuğlalar, konverter, elektrik ark ocağı ve pota ocaklarında kullanılan, grafit katkılı, reçine veya zift bağlı olabilen tuğlalardır. Reçine bağlı MgO-C tuğlaların üretiminde, reçine içeren tuğla harmanı karıştırılarak hazırlanır ve tuğlalar preslenerek şekillendirilir. Karıştırma oda sıcaklığında, soğuk proses olarak adlandırılan yöntemle yapılmaktadır. Reçine bağlı MgO-C tuğlalarda kürleşmenin sağlanması için 150-300°C sıcaklıklarda temperlenmesi gerekmektedir. Bünyedeki reçine sıcaklıkla polimerizasyon göstererek, hem grafiti hem de tuğla matrisini ideal şekilde kaplar. Böylece kırılğan seramik bağın olmayışı ve grafit katkısı sayesinde termal şok dayanımları yükselir.

Fenolik reçineler kullanım yerlerine göre farklı mol oranlarında ve farklı çözügenlerle üretilir. Fenol/formaldehit mol oranı 1:0,3 - 1:0,90 arasında değişirken, H₂SO₄, HCl, okzalik asit, salisilik asit gibi katalizörlerin tipi ve miktarı da ürün özelliklerinde belirleyicidir.

Fenolik novolak reçineler değişik reaksiyon koşullarında üretilir. Bu koşullar;

Yoğuşma koşulları	Atmosferik reflüks
Yoğuşma sıcaklıkları	100 - 130 °C
Destilasyon koşulları	Atmosferik, Vakum, Buhar
Destilasyon Sıcaklıkları	140 - 195 °C

Novolak reçinelerin tipik özellikleri aşağıda verilmiştir.

Viskozite	1 - 500 poise (140 °C'de) eriyik viskozite
Katı Madde	> % 95 (160 °C'de) katı novolaklar % 50 - 80 (160 °C'de) (Sıvı novolaklar)
Reaktivite	5 - 40 dakika (100 °C'de) 1,5 - 3 dakika (140 °C'de) % 10 hegzaminli
Su Toleransı(reçine :su)	1 : 0 - 1 : 0,1
Serbest formaldehit	% 0 - 0,01
Serbest fenol	% < 0,1 - 10

Reçine viskozitesi ve katı madde miktarı, refrakter harmanın etkin ve homojen karışmasına olduğu kadar, temperleme sıcaklığında reçinenin grafiti ve manyezit tanelerini sarabilme kabiliyeti üzerinde etkilidir. Bu çalışmada 8 farklı novolak reçine kullanılarak üretilen MgO-C tuğlaların özellikleri incelenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çukurova Kimya Endüstrisi A.Ş. nin üretmiş olduğu sıvı novolak reçine baz alınmış, daha düşük viskoziteleri elde edebilmek için furfural alkol ilavesi yapılmıştır. Denemelerde kullanılan reçinelerin özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Aynı baz reçineden değişik viskozitelere hazırlanan reçinelerin özellikleri

Deney No	Viskozite 25°C, (cp)	Katı Madde Miktarı, 135°C, 1 saat (%)	B zamanı 150°C'de (sn)	Kalıcı Karbon (%)	Su Miktarı (%)
1	2760	62,9	160	56,1	0,22
2	2500	62,6	160	55,3	0,23
3	2180	62,2	155	56,1	0,22
4	2050	61,0	155	55,1	0,24
5	1800	60,6	155	56,3	0,25
6	1510	59,9	160	55,7	0,23
7	1190	59,3	150	55,7	0,26
8	830	58,6	155	55,9	0,27

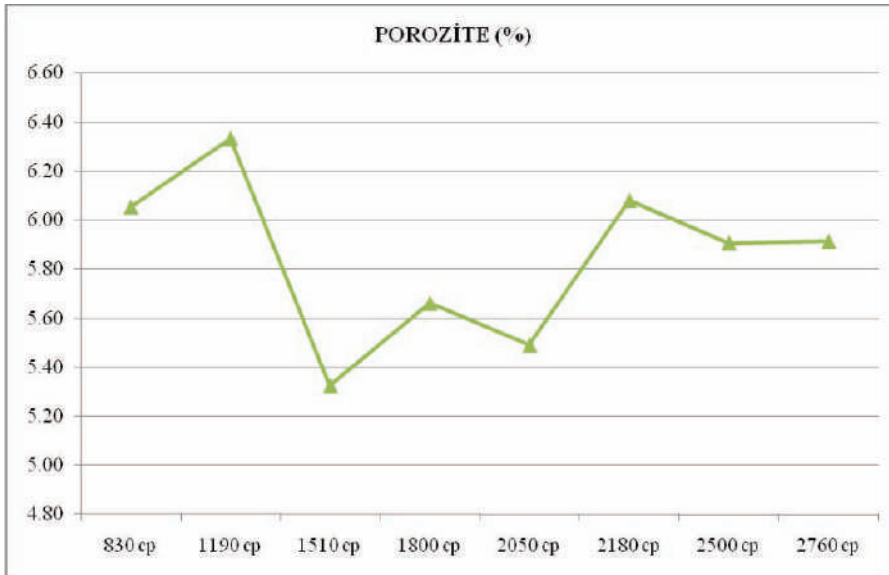
Farklı viskozitelere sahip sekiz adet reçine Kütahya Manyezit A.Ş. fabrikasında %12 grafit içeren MgO-C tuğla üretiminde kullanılmış, 1600 kg/cm² pres basıncında şekillendirilerek 250*155*105 mm boyutlarında standart tuğlalar üretilmiştir. Şekillendirilen tuğlalar laboratuvar fırınında 250 C°de 10 saat bekletilerek ısı işleme tabii tutulmuştur. Üretilen tuğlaların porozite, hacim ağırlık ve mukavemet değerleri ölçülmüş ve aşağıdaki değerler elde edilmiştir.

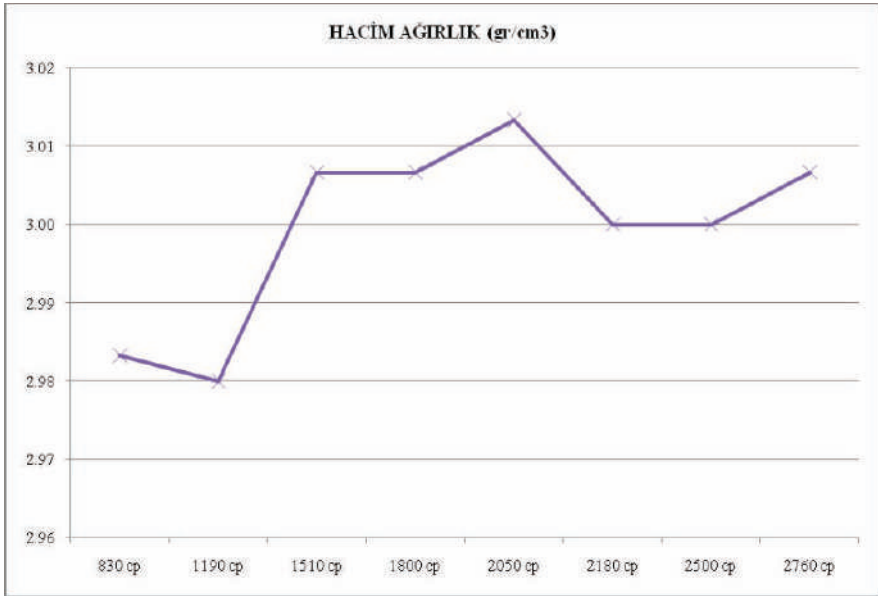
Tablo 2. Tuğlaların fiziksel özellikleri

Viskozite (cp)	830 cp	1190 cp	1510 cp	1800 cp	2050 cp	2180 cp	2500 cp	2760 cp	
Porozite (%)	1	6,10	6,40	5,22	5,92	5,81	5,80	5,42	5,81
	2	6,26	6,60	5,06	5,34	5,12	6,06	5,95	5,80
	3	5,80	6,00	5,69	5,72	5,54	6,38	6,35	6,13
	Ort.	6,05	6,33	5,32	5,66	5,49	6,08	5,91	5,91

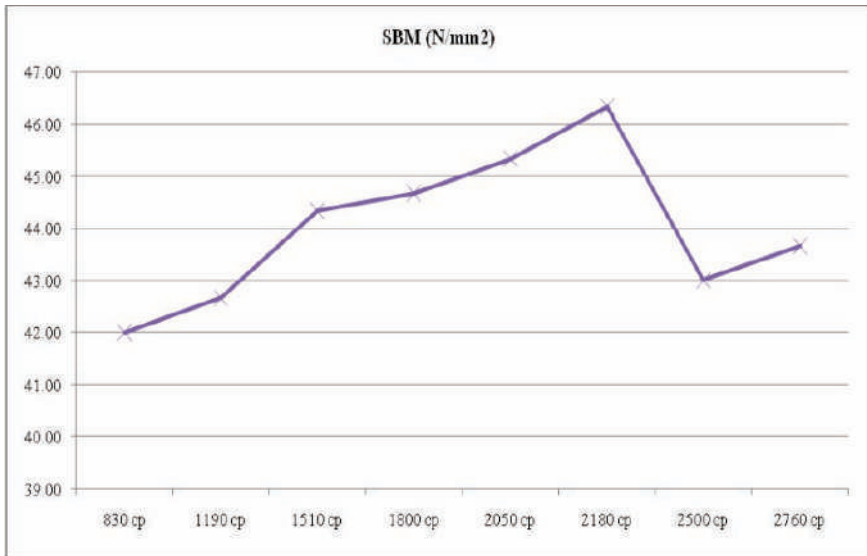
Hacim Ağırlık (gr/cm ³)	1	2,97	2,96	3,02	3,00	3,01	3,00	3,01	3,00
	2	2,98	2,98	3,00	3,02	3,01	3,01	3,00	3,01
	3	3,00	3,00	3,00	3,00	3,02	2,99	2,99	3,01
	Ort.	2,98	2,98	3,01	3,01	3,01	3,00	3,00	3,01

SBM (N/mm ²)	1	43,00	42,00	45,00	47,00	47,00	50,00	44,00	44,00
	2	41,00	41,00	44,00	45,00	47,00	46,00	41,00	41,00
	3	42,00	45,00	44,00	42,00	42,00	43,00	44,00	46,00
	Ort.	42,00	42,67	44,33	44,67	45,33	46,33	43,00	43,67

**Şekil 1. Reçine viskozitesinin MgO-C tuğla porozitesine etkisi**



Şekil 2. Reçine viskozitesinin MgO-C tuğla hacim ağırlığına etkisi



Şekil 3. Reçine viskozitesinin MgO-C tuğla mukavemetine etkisi

3. GENEL SONUÇLAR

- 1- Bağlayıcı olarak kullanılan fenolik reçinenin viskozitesi düşerken % katı maddesinin doğal olarak düştüğü görülmektedir. Bilindiği gibi çözgen olarak kullanılan furfural alkolün tamamının olmasa bile bir kısmının hegzaminli novolak ortamında kimyasal reaksiyona dahil olduğu kalıcı karbon miktarlarından anlaşılmaktadır.
- 2- 1510 cp'in altındaki viskozitelerde polimer miktarının az olması mukavemet değerlerinin düşmesine neden olurken uçucu madde miktarının yüksek olması ise porozitelerin yükselmesine neden olmuştur.
- 3- 2180 cp'ın üzerinde ki reçinelerde reçinenin viskozitesinin yükselmesi nedeniyle harmanı oluşturan tanecikleri kaplama özelliğinin düşmüş olduğu görülmektedir. Dolayısı ile şekillendirilebilme özelliğinin düşmesi düşük mukavemet ve yüksek poroziteye neden olduğu varsayılmaktadır.
- 4- Sonuçları incelenen, bu reçine için çalışma aralığının 1510 - 2180 cp olduğunu göstermektedir. Hammadde kaynaklarının ve harman özelliklerinin farklılık içermesi nedeniyle her üretici için bu yönde bir çalışma yapılması işletmeler için doğru reçinelerin bulunmasını kolaylaştıracak ve problemleri azaltacaktır.

KAYNAK

- 1-) Phenolic Resins - A. Gardziella, L.A. Pilato, A. Knop

DOLOMİT-C REFRAKTERLERE B₄C KATKISININ ETKİLERİ

H.Aygül YEPREM
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖZET

Bazik refrakter malzemeler günümüz metalurjik uygulamalarında kullanılan ve iyi sonuçlar veren, ileri düzeyde geliştirilmiş refrakterlerdir. Karbon bağlı refrakterlerdeki karbon bağları her ne kadar güçsüz bağ yapılarından dolayı oksidasyona ve kötü mekanik özelliklere sebebiyet verseler de karbon elementinin yapıda olması sebebiyle termal şok ve korozyon direnci gibi istenen özellikleri sağlaması söz konusudur. Bu dezavantajlarının da elimine edilmesi için refrakter bünyesine antioksidanlar eklenmektedir. Bu çalışmada Konya yöresinden getirilen; Konya Selçuklu Krom-Magnezit Tuğla Sanayi A.Ş.'ye ait, refrakter hammaddesi olarak kullanılmaya uygun dolomit hammaddesi kullanılmıştır. Yapılan çalışmada sinterleme koşulları 1650°C/4 saat koşullarında gerçekleştirilmiş olup tuğla yapımı için gerekli ara ürün olan dolomalar (sinter dolomit) elde edilmiştir. Elde edilen dolomalar bazı katkı malzemeleri ile beraber harmanlanmıştır. Dolomite antioksidan ilavesinin etkisinin araştırılmasında bir ön çalışma olarak yapılan bu araştırmada %1 B₄C'li ve katkısız olmak üzere iki tür reçete hazırlanmıştır. Hazırlanan harçlar 110 tonluk preste 1500kg/cm² basınçta basılarak silindirik tuğlalar elde edilmiştir. Temperlemeden sonra hacim genişlemesini hesaplayabilmek üzere boy ve çapları ölçülmüştür. Daha sonra silindirik numuneler on saatte 250°C ye çıkıp bu sıcaklıkta üç saatde temperlenip tekrar ölçümleri yapılmıştır. Hesaplanan hacim genişmesi ölçümlerinde B₄C katkılı numunelerde genişlemenin daha az olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum dolomit refrakterlerde görülen ve başlıca sorun olan hidrasyonun azaldığını göstermektedir. Numunelerin taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve X ışınları difraksiyon analizleri (X-Ray) de yapılmış olup, B₄C katkılı numunelerde tane kabalaşması görülmüştür. Tane kabalaşması malzemenin porozitesini düşürerek gaz geçişine engel olmaktadır. Bu mekanizma aynı zamanda oksidasyonu frenleyici bir rol oynadığı bilinmektedir.

Anahtar Kelimeler: Antioksidan, Doloma, Dolomit, Refrakter

THE EFFECT OF B₄C ADDITIONS ON DOLOMITE-C REFRACTORIES

ABSTRACT

Basic refractories possessing improved properties and high performances are used widely in today's metallurgical applications. Although the weak carbon bonds cause oxidation and inferior mechanical properties in carbon binded refractories, the presence of carbon in the structure improves the thermal shock and corrosion resistance. To minimize the occurrence of oxidation and thus eliminate these disadvantages, antioxidation agents are introduced in refractories. In this study, dolomite of Konya region was used as raw materials. Sinter doloma was produced by sintering dolomite at 1650°C for 4 hours and then mixed with some additives. To investigate the effect of antioxidation agent two mixtures were prepared. The first one contains 1% B₄C as antioxidant and the second one does not include any antioxidation agent. These mixtures were then pressed in a hydrolic press with 110 ton capacity under 1500 kg/cm² pressure to produce cylindrical brick samples. To estimate the volume changes of specimens

after the tempering operation, length and diameter of samples were measured both before and after tempering operation carried out at 250°C for 3 hours. Experimental results showed that volumetric expansion in samples containing B₄C was smaller than the other specimens. This is associated with the decreasing amount of hydration which is believed to be a main problem in dolomite based refractories. SEM and XRD analyses of specimens revealed the grain coarsening in B₄C including bricks. Grain coarsening reduced the amount of porosity and thus decreases the gas penetration. This mechanism at the same time prevents the oxidation.

Keywords: Antioxdant, Doloma, Dolomite, Refractory

1. GİRİŞ

Refrakter malzemeler üzerine yapılan çalışmalar neticesinde çelik üretim sektöründe kaliteli çelik üretimi hızla artmıştır. Refrakter malzemeler, demir çelik sektöründe yaygın olarak pota ve astar malzemesi olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda refrakter malzemeler üzerine yapılan çalışmalar dolomit refrakterler üzerinde yoğunlaşmış olup bu çalışmaların ilerlemesiyle beraber üretilen çeliğin kalitesi de gün geçtikçe artış göstermektedir.

Dolomit doğada bulunması kolay ve ucuz bir mineraldir ancak hidrasyona karşı direncinin düşük olması sebebiyle refrakter malzeme niteliği kazanabilmesi için bir takım katkı maddeleriyle fiziksel ve kimyasal özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır [1].

Yapılan araştırmalar neticesinde antioksidan ilavesi yapılarak dolomit refrakterin sıcak mukavemet, hidrasyon direnci ve oksidasyon direncinin artırmanın mümkün olduğu saptanmıştır. Bu bağlamda değişik antioksidan türlerinin dolomit refrakterler üzerindeki etkileri araştırılmakta olup minimum maliyette en iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip refrakter üretimi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Ancak antioksidan ve diğer katkı maddelerinin refrakter üzerinde etkileri tam olarak açığa kavuşmamış olup çalışmada bu konu üzerinde yapılan testler ve ölçümlerle bu etkiler saptanmaya çalışılmıştır [2].

2. ANTIOKSİDANLAR

90' lı yılların başında seramik tozları ve öncesinde metal tozları ve alaşımlar üzerine yapılan çalışmalar neticesinde bazik refrakter sanayinde kullanılan antioksidan malzemelerin kullanımı yaygınlaşmıştır. Bazik refrakterlerin antioksidan katkılarıyla mekanik özelliklerinin daha da iyileşmesi sonucunda da kullanımı yaygınlaşmış olup bu konuda yapılan bilimsel araştırmalar hız kazanmıştır. Bazik refrakterler günümüzde en çok kullanılan refrakterlerdir. Antioksidan ilavesinin bazik refrakterler üzerindeki etkilerini şu şekilde sıralayabiliriz;

- Oksidasyonu önlemek.
- Sıcak mukavemeti artırmak.
- Reaksiyon sonucu meydana getirdikleri bileşiklerin hacimce genişlemesi ile porozitenin azalmasını sağlamak.

İlk başlarda saf metal tozlarının ilavesiyle (Al, Mg, Si) oksidasyonu önlemeye çalışılırken daha sonradan bu metal tozlarının alaşımlanmasıyla refrakter sanayinde kullanılan antioksidanlar geniş bir yelpaze kazanmıştır. Antioksidan olarak kullanılan alaşımlardan bazıları Al-Mg, Al-Si, Al-CaB₄ gibi alaşımlardır. İlerleyen zamanlarda oksidasyonu önlemek için borlu bileşiklerden

de faydalanılmış olup kullanılan bileşiklerden bazıları CaB_6 , Mg-B , ZrB_2 , $\text{A}_{18}\text{B}_4\text{C}_7$, BN , SiB_6 , $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ gibi borlu bileşiklerdir. Bunlara ilave olarak karbürlü bileşiklerde aynı amaçla kullanılmakta olup SiC , B_4C gibi bileşikler bunlardan bazılarıdır [3].

Yukarıda belirtilen antioksidan katkıları refrakterleri değişik şekillerde korurlar. Antioksidanlar genelde CO 'nun indirgenmesini sağlayarak refrakterin yapısında bulunan karbonun oksijenle reaksiyona girip indirgenmesini önlerler. Ayrıca sıcaklık ve çevrenin de etkisiyle seramik bağlar oluşturarak refrakterin sıcak mukavemetini artırırlar. Buna ilave olarak metal ilaveleriyle gaz yoğunlaşmasını sağlarlar ve bu gazlar porlarda çökerek oksijenin geçişini engeller. Oksijenin geçişini engellemesi oksidasyonun yavaşlamasına neden olur. Aynı işlevi bor esaslı katkıları sıvı faz oluşumuyla yerine getirirler [4].

Doloma-C refrakteri üzerinde oksidasyon direnci korozyon direnci ve sıcakta mukavemeti arttırmak amaçlı çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar ile çeşitli antioksidan etkileri araştırılmıştır. Yapıda karbonun bulunması nedeniyle mekanik dayanım kötü ve oksidasyon direnci düşüktür. Bu durumun üstesinden gelebilmek için (hem termal şoklara ve cürufa dayanıklı, hem mekanik özellikleri yüksek ve oksidasyon direnci yüksek refrakter üretmek) katkı tozları tuğla üretimi esnasında şarj edilir. Bu özellikleri değiştirmek adına kullanılan antioksidanlar; Al-Mg alaşımları, CaB_6 , ZrB_2 , B_4C ve kolemanittir.

Yapılan çalışmalarda bor içeren alaşımlar ve malzemeler oksidasyon direncine metal alaşımlarının etkisine göre çok daha iyi etki eder. Sık kullanılan bu materyalleri oksidasyon dirençlerine göre şöyle sıralayabiliriz: CaB_6 , B_4C , ZrB_2 , kolomanit, Al-Mg alaşımları [2].

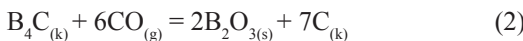
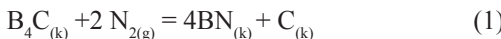
2.1. Bor Karbür (B_4C) İlavesi

Karbürlü antioksidanlardan biri olan borkarbür de yoğun olarak refrakter sanayisinde kullanılmaktadır. Karbürlü yapılar oksidasyona uğradıklarında reaksiyon ürünü olarak karbon ortaya çıkardıkları için yapıya katkıları oldukça fazladır [5].

Borkarbürün oksidasyon direnci oldukça düşüktür ve oksidasyon oluşum sıcaklığı 670°C ' dir. Bu tepkime 1500°C ' a kadar devam eder. Borkarbürün oksitlenmesi ile oluşan oksitli yapı (B_2O_3) Düşük sıcaklıklarda MgO ile reaksiyona vermez [5,6].

Borkarbür tozu oldukça pahalıdır ve metal ve alaşımları ile beraber kullanılır. Borkarbürün ergime derecesi oldukça yüksektir (2450°C). Borkarbürlü antioksidan katkısı ile tüm refrakterlerde üstün oksidasyon direnci elde edilebilir. Bu bileşik sıcak mukavemete katkısı vardır fakat 1585°C ' nin üzerinde oksidasyon direnci ve diğer özelliklere olan etkileri söz konusu değildir. Bu gibi durumların dışında borkarbür katkıları refrakter malzemelerin performansını arttırmaktadır [7].

Borkarbür yüksek karbonmonoksit içeren ortamlarda 1200°C ' de CO ile reaksiyona girer. Bu reaksiyon ile B_2O_3 oluşur. Ortamda oluşan B_2O_3 MgO ile birleşerek $\text{MgO.B}_2\text{O}_3$ (M_3B , magnezya borat) bileşimini oluşturur. Magnezya borat viskoz ve koruyucu bir tabaka oluşturmaktadır [8].





Bor içeren gazların kısmi basınçları oldukça yüksektir. B_2O_3 , B_4C yüzeyinde oluştuktan sonra kısa süre içinde buharlaşır bu buharlaşma nedeniyle borkarbür yüzeyinde oksidasyon tabakası oluşmamaktadır [9].

Magnezyum borat bileşiği oksijenle karbonun iç içe nüfuz etmesini engeller. Fakat bu durum oluşturmak için magnezyum borat bileşiği bileşenlerden birini ıslatabilme kabiliyetine sahip olması gerekir. Yapıda grafit katı haldedir ve magnezyum borat yapılan araştırmalar sonucu anlaşılmıştır ki grafit yüzeyini ıslatamamıştır. Borat tabakası yapıdaki bulunan MgO tanelerini ıslatabilme kabiliyetine sahiptir. Karbon ve periklas tanelerinin emmesi sonucu oluşan boşluklardaki mikroyapısal kafesin içindeki bileşenler arasında köprüler oluşmaktadır. Kafesin yapısı oksijenin yapıya nüfuz edip oksidasyona sebep olabildiğini etkiler. Oluşan kafesler sürekli ve yoğun ise karbonun oksitlenmesi zorlaşır. Bu köprüler sayesinde borat tabakası tuğla yüzeyine yapışabilmektedir. Yoğun ve sürekli periklas köprüleri borkarbür antioksidanının koruyucu etkilerini artırır. Karbon yapı içindeki boşluklara hapsolarak oksidasyondan korunmuş olur. Bu yapı $\text{MgO} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ intermetalik sisteminden meydana gelir. Sonuç olarak borkarbürün koruyuculuğu karbon bileşeninin ergiyik magnezyum borat tabakası tarafından sarılmasıyla gerçekleşmektedir [6].

Borkarbürün korozyon direncini arttırmasında iki faktör sözkonusudur;

- Tuğla yüzeyinde oluşan borat tabakası,
- Tuğlanın yapısında oluşan reaktif gazlar.

Gaz antioksidanları ve sıvı tabakanın etkileşimi ile borkarbürün koruyuculuk özelliği yorumlanabilir. Alüminyum metali ile borkarbür ilavesi kimi bilim adamlarına göre en yüksek performansta refrakter oluşumunu sağlarlar. Metal katkısı ile reaktif gaz oluşumu sağlanır. Oluşan borat tabakası ile reaktif gazlar yapı içinde kalır ve atmosferdeki oksijeninde yapı içine nüfuz edip korozyona sebep olması engellenmiş olur [5].

3.BULGULAR

3.1.Hammaddelerin Özellikleri

Bu çalışmada Konya yöresinden getirilen; Konya Selçuklu Krom-Magnezit Tuğla Sanayi A.Ş.'ye ait, refrakter hammaddesi olarak kullanılmaya uygun dolomit hammaddesi kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan ham dolomit öncelikle çeneli kırıcıda kırılarak; toz, 0,1-1 mm, 1-3 mm, 3-5 mm olmak üzere 4 fraksiyon halinde getirilmiştir. Bu işlemler fabrikada yapıp gönderilmiştir. Her fraksiyon ayrı ayrı magnezit potalarda Kardemir'den getirilmiş olan %0,5 demir tufalı (%97,98 Fe_2O_3) içerikli ve -45 micron elenmiş) eklenerek sinterlenmiştir. Elde edilen dolomalar bazı katkı malzemeleri ile beraber harmanlanmıştır. Bu katkı malzemeleri; grafit, hekzamin, sıvı reçine, toz reçine olmak üzere çeşitlenmektedir.

3.2. Hammaddelerin Sinterlenmesi

Sinter numunelerin hazırlanmasında dolomit % 0,5 tufal ile karıştırılmıştır. Tufal değeri %0,5 kullanılmış olup bunun nedeni daha önceki çalışmalarda %0,5, %1 ve %1,5 gibi tufal değerlerinin kullanılmış olması ve %0,5 değerinin en başarılı değer olduğunun saptanması

üzerine tercih edilmiştir. Önceki çalışmalarda tufal katkısının sinterleme sıcaklığının düşmesine ve hidrasyona karşı olumlu etkisi olduğu saptanmıştır [10].

Karıştırma işlemi, kapalı bir kavanozda, üzerine -45 mikron elenmiş tufal ve onun üzerini de ıslatacak miktarda etil alkol katılarak yapılmıştır. Burada etil alkol kullanılmasındaki amaç ise; sinterleme endüstrideki gibi döner fırında yapılamayacağından dolayı tufal tanelerinin dolomite daha iyi yapışmasını sağlamak içindir. Sonuçta elde ettiğimiz bu karışım yarım saat süre ile döner karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra karışım potaya konulup 110°C' de etüvde 1 saat süre ile kurutulmuştur. Hazırlanan karışım, pota vasıtasıyla fırına verilmiş ve dakikada 7°C artımla 1650°C'ye ulaşılmıştır. Bundan sonra 4 saat boyunca bu sıcaklıkta bekletilip sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sonrası fırın kendi kendine soğumaya bırakılarak sinterleme işlemi sonlandırılmıştır.

Sinterleme işlemi sonrası, sinter öncesine göre gözenek oranının düşeceği bilinmektedir. Bu gözenek oranının düşmesi, büyük boyutlu malzemelerde (1-3 mm, 3-5 mm gibi) sorun olmamasına karşın, toz ve 0,1-1 mm aralığındaki malzemelerde sorun teşkil etmektedir. Bunu sebebi ise; tufal ile birlikte, küçük tanelerde daha fazla sıvı faz oluşumu söz konusudur. Bu malzemelerin yoğunluğu yüksek, sıkıca bağlanmış bir kütle halinde çıkmasından kaynaklanmaktadır. Katı bir ya da birkaç parçadan oluşan bu yığınlar daha sonra tekrar uygun fraksiyonlar haline getirilmek üzere öğütme işlemine ve ek olarak elek işlemlerine tabi tutulmuştur. Bilindiği gibi dolomitin, sinter sonrası hidrasyon direnci çok düşüktür. Bu direnç, katkı malzemelerine göre değişmekte ise de, en uygun katkı malzemesi tufal olarak tespit edilmiştir. Sinterlemede kullandığımız fırının markası ve özellikleri ise; Naberterm (HT 16/18) süper kantal MoSi₂ ısıtıcı elementli fırındır. Kullanılan dört farklı fraksiyondaki dolomit için bu işlemler yapılmıştır ve sonuçta sinter dolomit, diğer adıyla doloma elde edilmiştir.

3.3.Reçete Hazırlama ve Presleme

Sinterleme işleminden sonra numunelere presleme işlemi uygulanmıştır. Preslenen numunelere mukavemet kazandırmak, paketlenabilirliği arttırmak ve poroziteyi ayarlamak için çeşitli katkıları ilave edilmiştir. Dolomite antioksidan ilavesinin araştırılabilmesi için antioksidan katkılı ve katkısız olmak üzere 2 tür reçete hazırlanmıştır. İki reçete de kullanılan toz doloma miktarı ve antioksidan ilavesi dışındaki tüm katkı miktarları eşit tutulmuştur.

Hazırlanan reçetede dolomitin curufa karşı ve termal şok direncini arttırmak amacıyla %10 oranında grafit katılmıştır. %3 oranında sıvı reçine ve %1 oranında toz reçine paketlenabilirliği artırdığı için karışıma ilave edilmiştir. %0,3 oranında hekzamin ise sertleştirici olarak kullanılmıştır. B₄C katkılı karışımda oksidasyon direncini arttırmak için %1 oranında B₄C kullanılmıştır. Karışımdaki diğer ilaveleri sabit tutularak %1'lik B₄C katılarak oluşan artış toz dolomanın % 1 oranında azaltılmasıyla dengelenmiştir.

Karışım istenilen kıvama geldikten sonra harçlar pres kalıbına yerleştirilmiştir. Presleme 110 tonluk hidrolik preste gerçekleştirilmiştir. Pres basıncı 1500 kg/cm² olarak ayarlanıp presleme gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonunda 4 adet B₄C'lü ve 4 adet katkısız olmak üzere toplam 8 adet silindirik tuğla elde edilmiştir. Preslenmiş tuğlaların boy ve çaplarından ikişer adet ölçüm alınarak ortalama boyutları ve hacimleri hesaplanmış ve nem almamaları için desikatöre konulmuştur. Ölçümü yapılan örnek tuğlalar, tecrit edici ortamda temperlenmek üzere paslanmaz çelik bir kabın içine yerleştirilip, içine üzerilerini örtecek şekilde kok koyup kapağı

kapatılarak fırına konulmuşlardır. Temperleme koşulları 10 saatte 250°C'ye gelinmesi ve 3 saat bu sıcaklıkta kalması şeklindedir. Polimerize olan tuğlaların yine kumpasla ölçümleri yapıp yüzde genleşmeleri hesaplanarak Tablo 1'de verilmiştir. Katkılı ve B₄C katkılı numunelerin SEM görüntüleri ve X-Ray değerlerine bakılmış ve sonuçlar Şekil 1 ve 2 de verilmiştir.

4.SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Numunelere preslendikten sonra, temperleme işleminden sonra boyut ölçümü ve tartım yapılmıştır. Elde edilen değerlere göre hacim ve yoğunluk hesapları yapılmıştır. Katkısız ve B₄C katkılı numunelerin pres ve temper sonrasında yapılan ölçümlerin sonucu hacim değişme değerleri Tablo 1 de verilmiştir. Bu değerlerden faydalanarak hacim ve yoğunluk hesabı aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır;

- Hacim Hesabı : $V = (\pi r^2/4) \times h$
- Yoğunluk hesabı: $\rho = m / V$

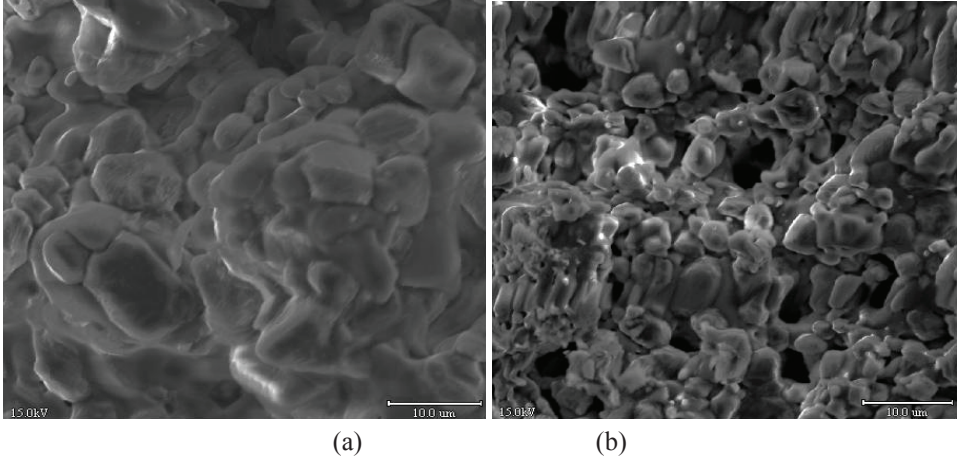
Tablo 1. Temperleme sonrası katkısız numunelerin hacimlerinde meydana gelen genleşme.

Numune	V1 (cm ³)	V2 (cm ³)	ΔV (%)
1	91,90	111,53	21
2	91,61	113,113	23,47
3	90,535	109,95	21,44
4	88,91	109,437	23

Tablo 2. Temperleme sonrası B₄C katkılı numunelerin hacimlerinde meydana gelen genleşme.

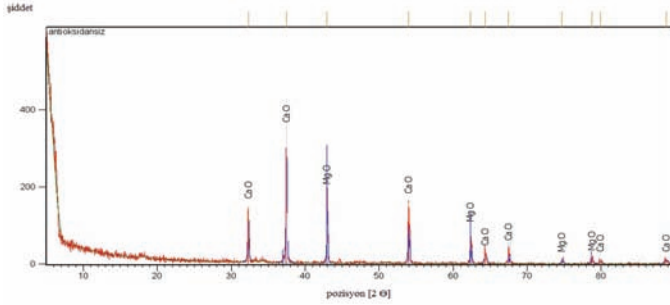
Numune	V1 (cm ³)	V2 (cm ³)	ΔV (%)
1	91,18	104,7	14,8
2	93,8	109,43	16,6
3	94,332	112,65	16,26
4	90,731	109,88	21

Tablo 1 ve 2 de görüldüğü gibi B₄C katkılı numunelerde temperden sonra hacim genleşmesi bariz bir şekilde azalmıştır. Bu durum dolomit refrakterlerde görülen ve başlıca sorun olan hidratasyonun azaldığını göstermektedir. Yine numunelerin SEM görüntüleri Şekil 1 de verilmiştir

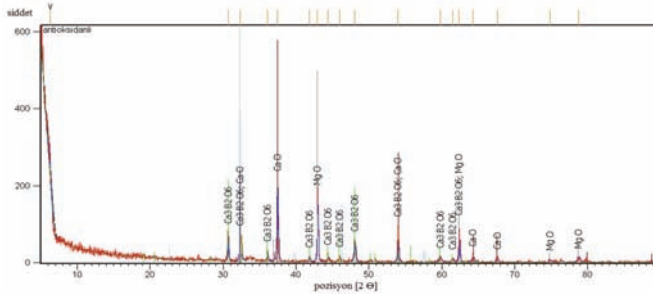


Şekil 1. (a) B_4C katkılı numune (b) Katkısız numune.

SEM görüntülerinde açıkça görüldüğü gibi antioksidan katkısı yapılan numunelerde tane büyümesi gözlemlenmiştir. Bu tane kabalaşması malzemenin porozitesini düşürerek gaz geçişine engel olmaktadır. Bu mekanizma aynı zamanda oksidasyonu frenleyici bir rol oynadığı bilinmektedir



Şekil 2. Katkısız numunenin X ışını difraksiyon analizi



Şekil 3. B_4C katkılı numunenin X ışını difraksiyon analizi

Numunelerin X ışınları difraksiyon analizleri Şekil 2 ve 3'te verilmiştir. B₄C katkılı numunemizin iç yapısında Ca₃B₂O₆ bileşiğine rastlanmıştır. Antioksidan olarak ilave etmiş olduğumuz B₄C bileşiği sıcaklığın artmasıyla kalsinasyona uğrayıp Ca₃B₂O₆ bileşiğini meydana getirmiştir. Bununla beraber antioksidanlı numunenin yapısında bulunan CaO yüzdesi daha düşük çıkmıştır. Bu durum antioksidanlı numunenin hidratasyona karşı direncinin artmasına neden olur.

Yapılan çalışma sonunda özellikle pota metalurjisinde temiz çelik eldesinde tercih edilen dolomit refrakterlerin bazı negatif özelliklerinin azalmış olduğunu görmekteyiz. Çalışmalara B₄C yüzdeleri artırılarak ve değişik antioksidanlar katılarak devam edilecektir. Hidratasyonun azalması nedeniyle potalarda meydana gelen çatlamlar ve dökülmeler azalacak, dolayısıyla potadaki refrakter ömrü artacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü 28-07-02-04 numaralı projesinden yapılmıştır desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Ayrıca hammadde ve reçine temini sağlanan Konya Krom Magnezit A.Ş'ye ve Çukurova Kimya A.Ş'ye teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

1. A. Güney, Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı, Türkiye Dolomit Envanteri, İstanbul Maden İhracatları Birliği, İstanbul, 1999.
2. Y. Fangbao and M. Rigaud, "Effects of Boron Bearing Additives on Oxidation and Corrosion Resistance of Dolomite-Based Carbon Bonded Refractories", China's Refractories, 1998.
3. S. Zhang, N.J. Marriott and W.E. Lee, "Thermochemistry and Microstructures of MgO-C Refractories Containing Various Antioxidants", Journal of the European Ceramic Society, 2001.
4. I. Peretz and B. Brenzy, "Magnesia-Carbon Refractories for BOF converters", American Ceramic Society Bulletin, 1992.
5. T. Rymon-Lipinski, R. Fichtner and B. Theodor, "Study of the Oxidation Protection of MgO-Carbon brick with Boron Carbide Additive", Steel Research, 1992.
6. E. Kagairas, I. Kontoulis, S.A. Indomin and C. Zografou, The Effect of B₄C and BN Addition on the Oxidation Resistance of MgO-C Refractories, RWTH, 2002.
7. Refractories Handbook, The Technical Association of Refractories, Japan, 1998.
8. S. Zhang, N.J. Marriott and W.E. Lee, "Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants", Journal of the European Ceramic Society, 2001.
9. S. Zhang and W.E. Lee, "Influence of Additives on Corrosion Resistance and Corroded Microstructures of MgO-C refractories", Journal of the European Ceramic Society, 2001
10. H.A. Yeprem Dolomit Üretiminde Kullanılacak Yerli Bir Dolomitin Sinterleme Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Y.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2003.

40 YILDA TAŞ DEVRİNDEN UZAY ÇAĞINA

Necdet ÖZ

Heraeus Electro-Nite

GİRİŞ

Refrakterlerin sadece ısıya dayanıklı hazne veya ısı yalıtım malzemesi olarak görüldüğü, ton çelik üretimi başına 50-60 kg refrakter harcandığı 1970 li yılların başından;

- sıvı çelikten anında oksijen, karbon, alüminyum, curuftan FeO ölçümlerinde katı elektrolit ve elektrot olarak
- direkt hidrojen, azot ölçümlerinde, pota karıştırmada ve ocak karıştırmada gazı iletip sıvı metali iletmeyen gözenekli süzgeç olarak,
- DC ocaklarda yüksek elektrik iletkenliğine sahip taban elektrodu olarak kullanıldığı;
- sıvı metal haznesi ve ısı yalıtım malzemesi olarak ton çelik başına toplam 6 kg civarında harcandığı bugüne kadar demir çelik endüstrisinde yararlanılan teknolojilerde öyle hızlı bir değişim yaşandı ki; bu çağrışımla büyük bölümü elektrik ark ocaklı çelik tesislerinde geçen 39 (stajları da katarsak 40) yıllık iş hayatı hatıralarımı bir karşılaştırma şeklinde sizlerle paylaşmamın keyifli olacağını düşündüm.

Ancak bu karşılaştırmanın sadece o günün Türkiye'sindeki ark ocaklı tesislerde uzun ürün üretimi için geçerli olduğu unutulmamalıdır.

Taş Devrinden Uzay Çağına

1971 Kasımında Ankara'da Şensa Çelik Çekme San. A.Ş. çelikhanelerinde vardiya amiri olarak iş hayatına başladığımda 6 tonluk bir elektrik ark ocağından 4 saatte bir döküm alıyorduk. Bir vardiyada 12 ton kütük üretince işini eksiksiz yapan insanların huzuruyla eve giderdik. Bugün ortalama bir tesiste bir vardiyada 1000-1500 ton kütük üretiliyor.

Benim iş hayatımın başlangıcından bir 15 – 20 yıl daha öncesine gidildiğinde Karabük'te tek vardiya çalışarak KARDEMİR'den aldığı hadde bozuğundan günde 3-4 ton yuvarlak çektiğinde başarılı sayılan haddehane veya kapağı açılmayan 3 tonluk ark ocağına yan pencerelerden yaba ile hurda yükleyerek yılda 4000 ton kütük üretmeyi hedefleyen çelikhane normal karşılanıyordu. Bugün ise, bir vardiyada 1000 tonun üzerinde üretim yapan tamamen otomatik kontrollü haddehaneler ve çelikhaneler sıradan tesisler addediliyor.

1970 başlarında ark ocağının her tarafı refrakterle kaplıydı. Isı kayıplarını minimize etmek için, ocak kapağının üzerine biriken tozu bir izolasyon kaplaması gibi görerek temizlemezdik.

Fosforu, kükürdü düşürüp, çeliği deoksitleyip, curufu bazık hale getirip, bütün izabe ve alaşımlama işlemlerini ocakta tamamlamadan döküm almazdık.

Zamanla asıl enerji tasarrufunun üretim temposunu hızlandırarak sağlandığı fark edildi. Bir taraftan su soğutmalı paneller ve köpüren curuf sayesinde trafo güçleri artırılırken, bir taraftan da

pota ocağı uygulamasına geçilmesi sayesinde ark ocakları sadece eritme ve oksidasyon ünitesi olarak kullanılmaya başlandı; kapasiteleri büyütüldü. Ocak kapasitesinin artmasıyla kitle/yüzey alanı oranı büyüdü ek enerji tasarrufu, üretim artışı sağlandı. Co-jet brülörler sayesinde enerji ve zaman kazancı daha da arttı.

Isı yalıtıklılığının azalmasına aldırmadan daha dayanıklı refrakterler kullanıldı. Ocakta curuf seviyesinden yukarı ve ocak kapağı su soğutmalı çelik panellerden oluşturuldu. Pota ocakları sayesinde çelik yapım görevi ark ocağından alındı; ark ocağı bir eritme ve oksidasyon ünitesi oldu. Daha hassas alaşımlar sağlandı. Ark ocağında üretim duruşları minimize oldu.

1970 başlarında Kontinü Döküm Makinesi, kaliteli çelik üretiminde güven vermeyen ikinci sınıf bir teknoloji olarak algılanıyordu. Otomotiv sektörü, kontinü döküm yoluyla üretilen kütüğü kabul etmiyordu. Ancak kısa zamanda bütün bu güvensizlikler aşıldı.

Artık tandište otomatik seviye kontrolü, sürekli sıcaklık ölçümü ve kapalı döküm imkanlarıyla; çabuk nozul değiştirme ve manyetik karıştırma mekanizmaları ile kontinü döküm ürünlerinin kalitesi bütün dünyada tereddütsüz kabul görüyor.

Bugün Kontinü Döküm Makinesi sayesinde çelik fireleri azaldı üretim maliyeti düştü döküm olayı kapasite sınırlayıcı darboğaz olmaktan çıktı.

Her 10 yılda bir çelik üretim teknolojisi ile ilgili çoğu uygulamanın terk edildiğini yerini daha önce hayal bile edemediğimiz yenilerinin aldığını görmek çok eğlenceli idi.

Bütün bu değişimlerin bugüne kadar sebep olduğu çarpıcı gelişmeleri arkamdaki tabloda görüyorsunuz.

Bugün tam bir robot haline gelmiş ark ocakları ve Kontinü Döküm Makinelerine sahip %100 cevherden üretim yapan ark ocaklı çelik tesisi yatırımları, entegre tesislerin 2/3 fiyatına, 2/3 kadar yatırım süresinde kurulabilmekte; cevher ve doğalgaz maliyetleri makul seviyede olduğu takdirde; işletme maliyeti aynı cevher ve doğalgaz imkanlarına sahip bir entegre tesisinkinden daha düşük olmaktadır.

Sonuç

Türkiye’de ark ocaklı ilk tesisler 1930 lu yıllarda MKE Kırıkkale Çelik Tesislerinde ve KARDEMİR’de kurulmuştur. Ancak 1930larda kullanılan teknoloji ile 1970lerde kullanılan arasında hiç fark yoktur.

Sanırım bu gözle bakınca son 40 yıla sığan yukarıda sözü edilen gelişmeler “taş devrinden uzay çağına” benzetmesini hak ediyor.

ARK OCAKLI TESİSLERİN DÜNÜ BUGÜNÜ

parametre	40 yıl önce	bugün	karşılaştırma	not
uygulamalar				
su soğutmalı, yandüvar ve kapak kullanımı	yok	var	büyük kazanç	ocağı, yüksek güç ve sekonder voltajda kullanıma imkanı
köpüren curuf uygulaması	yok	var	büyük kazanç	Yukarıya ek; enerji verimi %60lardan %85lere çıktı.
yüksek güçlü trafo; büyük ocak	yok	var	büyük kazanç	enerji ve sarf malzemesi tasarrufuyla üretim ekonomisi
coherent-jet brûlör uygulaması	yok	var	büyük kazanç	Oksijen verimini artırıp enerji ve zaman tasarrufu sağladı.
sıvı çelikten O, C, Al, H, N; curuftan Fe Okuma	yok	var	büyük kazanç	laboratuvarı beklemeden alışımlama, dökmü alma imkanı
Curufuz dökmü alma sistemi (EBT)	yok	var	büyük kazanç	Curuf ocağa kaldı. Potada alایش malzemesi verimi arttı.
potalı ocağı uygulaması	yok	var	büyük kazanç	"buffer", hassas alایش, ocak sürekliliği ve enerji tasarrufu
sürekli dökmü makinası	yok	var	büyük kazanç	Çelik tıresi ve haddelme masrafları azaldı, kapasite arttı.
uygulama sonuçları				
orta büyüklükte bir EAF'nin kapasitesi	15 ton/dökmü	90-150 ton/dökmü	6-10 katı	Kitle/yüzey alanı oranı büyüdü; ısı kaybı azaldı.
orta büyüklükte bir ocak trafosunun gücü	5 MVA	90-150 MVA	3 katı	Eritme süresi kısaldı, birim ısı kaybı azaldı.
dökmü müddeti	4 saat/dökmü	45 dakika/dökmü	1/5 i kadar	Birim zamanda aynı enerjiyle üretim ikiye kattı.
tek ocaklı bir tesisin üretim kapasitesi	30.000 ton/yıl	0,9-1,5 milyon ton/yıl	30 katı	Birim zamanda aynı enerjiyle üretim ikiye kattı.
uygulama sonuçları				
ton başına toplam enerji sarfıyatı	900 kWh/ton	500 kWh/ton	yarısı kadar	Ocak sarfıyatı 700 kWh/tondan 375 kWh/tona düştü, (O ₂ ?)
ton başına elektrod sarfıyatı	6 kg/ton	1,2 kg/ton	1/5 i kadar	enerji ve zamanla doğru orantılı
ton başına kokil (pik kalıp) sarfıyatı	35 kg/ton	yok	büyük kazanç	CCM nin enerji + bakır kalıp gideri gözardı edilebilir.
ton başına toplam refrakter sarfıyatı	50 kg/ton	6 kg/ton	1/8 i kadar	3,5 kg/tonu yolluk tuğlasından geliyor.
ocak refrakter ömrü	150 dökmü	450 dökmü	3 katı	Refrakterde ömür uzaması ısı izolasyonuna tercih edildi.
potalı refrakter ömrü	25 dökmü	125 dökmü	5 katı	Refrakterde ömür uzaması ısı izolasyonuna tercih edildi.
sıvı çelikten uzun ürüne toplam metal kaybı	12%	5%	%7 üretim artışı	büyük kazanç
diğer				
orta kaliteli bir hurdada bakır % si	0,15 - 0,20 %	0,40 -0,50 %	2,5 katı	Hurda kirliliği yüzünden çeliklerde kabul sınırı yükseltildi.
EAF'li tesislerde sünger demir(DRI) kullanımı	yok	hızla artıyor	daha temiz çelik	bugünün entegre çelik üretim teknolojisi

genel notlar

1) Yukarıdaki 40 yıl öncesine ait değerler günün Türkiye'sindeki ark ocaklı tesislerde, uzun ürün üretimi için geçerliydi.

2) Petrol Krizinden sonra 80 li yılların başında yukarıdaki uygulamaya değişikliklerinin de etkisiyle ocak kapasiteleri ve trafo güçleri önemli ölçüde büyüdü.

Curufuz Dökmü Alma Sistemi, Köpüren curuf uygulaması, Pota Ocağı ve Sürekli Dökmü Makinası ciddi boyutta işleme ekonomisi ve kalite iyileşmesi sağladı.

CONCEPTS FOR THE INSULATION OF PROCESS VESSELS AND ANCILLIARIES IN THE IRON AND STEELMAKING INDUSTRIES

Derek HILL
Pyrotek Inc.

1. ABSTRACT

Whilst the initial aim of Insulation is to affect Energy Savings in an increasingly energy conscious Industry, the Management of such savings lead to ramifications of great importance in the Process Control within Metallurgical Vessels.

Such management of the thermal load in the system and the control of superheat, which is generally to alleviate thermal losses, with targeting the optimum temperature values along the stages of the process route, are of significant commercial value in an increasing energy cost era.

This optimising of thermal load and thermal losses with the employment of insulation has impact on the 'green energy' productivity of the process, metal production quality, refractory security and life, and reducing the susceptibility of the vessel itself to degradation, amongst other issues to be discussed.

This paper attempts to present these issues for your interpretation to your particular field of expertise and comment.

2. INTRODUCTION

Iron and Steel world production has exceeded one billion tonnes/ year in the decade.

The vast majority of this manufacturing level is achieved using fossil fuels, either by direct or indirect routes.

The cost of such energy sources, of a finite nature, has increased multi fold in this century alone with warnings of its near future limitations.

Energy saving on production routes is becoming a salient factor in a competitive industry and is a major cost reduction arena for the manufacture of metals.

Insulation of process vessels is now having considerable attraction with energy cost reduction being a driving factor.

3. PROPERTIES REQUIRED OF AN INSULATING MATERIAL FOR IRON AND STEEL MAKING PROCESS VESSELS

The properties required of insulating materials vary widely according to the conditions in the application.

Low density materials of a fibrous or microporous nature may give excellent results in non load bearing applications such as reheat furnaces, where the requirement is low thermal conductivity with no applied stress to the insulating material.

Indeed some materials may require stainless steel hangers to maintain their integrity in roof and wall constructions and stop sagging under their own weight.

However the conditions in iron and steelmaking vessels are very demanding.

In this case the insulating material must have considerable strength to withstand the metal ferrostatic load and more important the induced hoop stresses from thermal expansion of the overlying components of the lining system caused by stage and sudden increases in temperature on hot metal filling. Such thermal expansion induced stresses can have considerable higher levels than the ferrostatic loading.

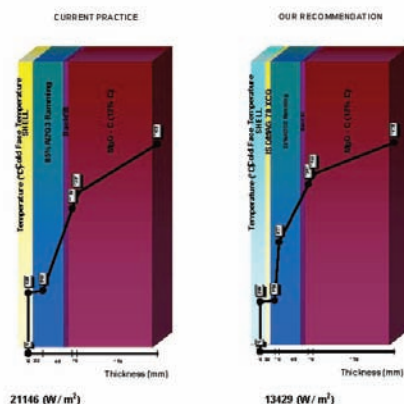
Therefore the physical properties of an insulating material for such vessels must be compatible to the overlying refractory components of the overall refractory lining.

Other properties include offering a good thermal barrier in thin sections, absence of crumbling by any relative expansion movement to the steel shell of the vessel, sufficient porosity to allow passage of gases and vapour without degradation, and a duration for at least the lifetime of overlying refractory safety lining.

The ISOMAG range of rigid insulating materials by PYROTEK INC., offer this balance between high physical strength and low thermal conductivity and have been developed and operated successfully in such environments on worldwide usage over the last two decades.

The application of ISOMAG is treated as a refractory system and each case is analysed to evaluate the effects of insulation on the whole range of refractory materials within the structure from hot face refractory to steel vessel shell, reference Figure 1.

Figure 1
SLAG LINE EXAMPLE
Temperature Profile



Steel Ladle
New Lining Configuration

Pyrotek

Typical properties of Refractories and Insulation Materials are given in the following Table 1.

Table 1. Typical Properties of some materials that have been used in the sidewall of a ladle

Material	Bulk Density	Thermal Conductivity	Cold Crushing Strength	Mean Thermal Expansion Coefficient
	(Kg/m ³)	(W.m-1K-1)	(Mpa)	(10-6K-1)
Mag-Carbon	2950	12.5	45	10.6
High Alumina Brick	2600	2.8	74	6.8
Ceramic Fibre FLExible Sheet	600	0.10	1	-
Microporous Silica Sachets	350	0.03	1	-
ISOMAG 70 XCO	1290	0.24	15	4.5

4. THERMOMECHANICAL STRESS EVALUATION IN VESSELS

This method of analysis is frequently used for complex installations in torpedo, ladle, and appropriate applications

Table 1 above illustrates the properties that have been developed in steel making refractories. To maintain integrity in the operational vessel, the physical properties of installed materials should be compatible and able to sustain operation loads and stresses.

An insulating material should have sufficient stiffness and elasticity to relax back to its former dimensions on unloading after being subject to thermal expansion and other operation stresses. Failure to reform prior dimensions leads to loose linings and promotion of metal penetration within the lining. The following figure illustrates the capacity of ISOMAG to maintain elasticity under cyclic loads, circa 7 Mpa magnitude, in radial compression, see Figure 2.

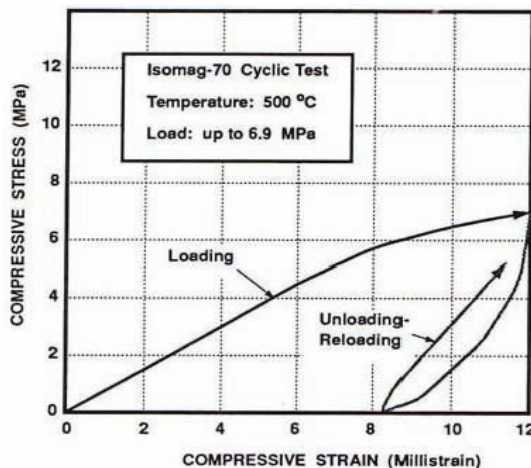


Figure 2. Compressive Stress-Strain Curve of Dense Board

Whilst the coefficient of expansion of the vessel steel shell has a much higher value than the refractory materials it contains, the shell passes through a much lower temperature range than the refractories themselves.

Therefore the object of insulation is to reduce this steel shell temperature range (and maintain the steel below its creep temperature) so that on the combined expansion of the overall system, the refractories always remain in a state of compression.

Figure 3 shows the relative stress conditions behind the upper and lower trunnion rings of the steel ladle shell.

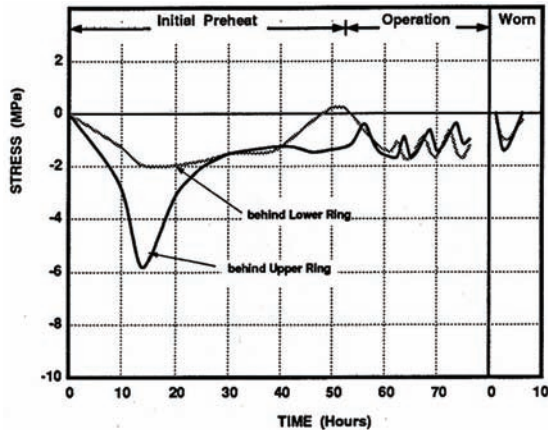


Figure 3. Radial stresses in the insulating board

These stress conditions can be translated into a diagram showing the relative susceptibility of gaps (joint gaps in bricked vessels) occurring within the lining and its looseness leading to metal penetration.

The condition with the application of a strong insulation material shows the joints are tightly maintained, whilst without suitable insulation, contraction during a cooling down stage leads to the brick joint opening when the hot face stresses turn to tension, see Figure 4.

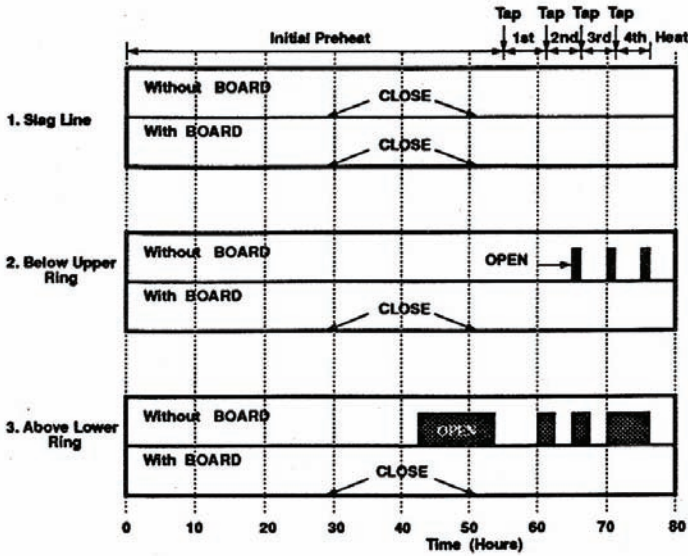


Figure 4. Gap open/close status in new lining

5. ENERGY CONSIDERATIONS ALONG THE PROCESS ROUTE

Process speed and energy cost factors has seen several mills integrating processes from the raw metal production to semi-finished product in one continuous operation. This places considerable demand on the inter-dependant process chain and co-ordination. The energy saving from keeping cast products hot for the next process stage is of major importance in maintaining a low energy usage profile

A further major thermal saving along the process route is to minimise the number of vessels in active service with speedy turn round of vessels for the next batch of process metal and minimising energy losses from the reduced number of vessels.

One Equipment manufacturer's analysis showed reducing one active 150 tonne ladle along a steel shop cycle in the 1990's, put a then cost saving in energy at around \$400,000 annually.

Sight can sometimes be lost of the energy consumption and cost of maintaining temperature in an essential 'stand by' vessel, and such vessels must be appropriately insulated to reduce overall thermal losses during long stand by periods.

The use of insulation along the production route has now been appreciated in order to lower overall temperature profiles, in which many high temperatures along the route, so called superheats, are to compensate for energy losses with vessels carrying or processing the metal along the route.

This energy management ranges from insulating components from the blast furnace, runner systems, torpedo, transfer ladle, converter, along an integrated route, including electric arc furnace, casting ladle, tundish on a scrap processing route.

6. BENEFITS OF INSULATION – SOME EXAMPLES

Insulation of torpedo ladles are enabling one blast furnace operator to examine coke consumption in his furnace whilst maintaining the same temperature of iron to the converter.

In this case with a 320tonne torpedo vessel, 16mm thick ISOMAG insulation tiles reduced the hot metal temperature drop by some 20°C after 5 hours of residence time. The temperature of the shell was reduced by 60°C, and well under the range of creep deformation.

The major saving was a reported reduction in the coke consumption of some 6300 tonnes per year at the blast furnace.

In a blast furnace main runner application at ASESITA SA, Brazil, employing ISOMAG 70 XCO, 25mm thickness, a specific refractory consumption saving in double figure percentages was obtained for an insulation cost of below US\$ 0.02 per tonne. Steel temperature of the shell was reduced from some 300°C to 188°C average. ISOMAG samples were taken at four years service showing considerable remnant life and final wrecking of the total lining for replacement was made at seven years

Grounds for electric arc furnace applications range from reduced requirement for ancillary gas burner heating in the EBT region, reduced sidewall temperature to stop creep deformation and increase useable shell life, to hearth insulation to retain heat particularly with hot heel methods. At Onesteel, Sydney, Australia, 12.7mm ISOMAG tiles were initially used due to high rate of shell replacement, but later client analysis claimed identifiable energy savings.

In addition to energy factors such high superheat temperatures place a considerable strain on the metallurgy of the metal being produced, such as oxidation factors which have to be over compensated with de-oxidation elements (reference Ellingham Diagram), and on refractoriness, with consequences on 'clean steel' processing.

Whilst top insulation with a mechanical insulated lid is very important on open topped vessels which empty during batch processing, such as a ladle, it is very important to maintain overall insulation of the sidewall and base, during emptying. This enhanced insulation maintains stability of the temperature of the reducing metal volume for delivery to the next process stage, where compensation for temperature loss may be difficult.

An analysis in a 165 tonne casting ladle, using finite element geometry modelling, indicated that with the correct processing of a suitably insulated ladle and lid, no further intermediate preheating was necessary before the next melt on that ladle on an active production cycle, and in fact could be deleterious to energy conservation.

Indeed one can appreciate that a refractory lining which has contained steel at some 1600°C undergoes cooling when subjected to a preheater flame with effective combustion products at some 1000/1200° C average, see Figure 5 and 6.

Figure 5.

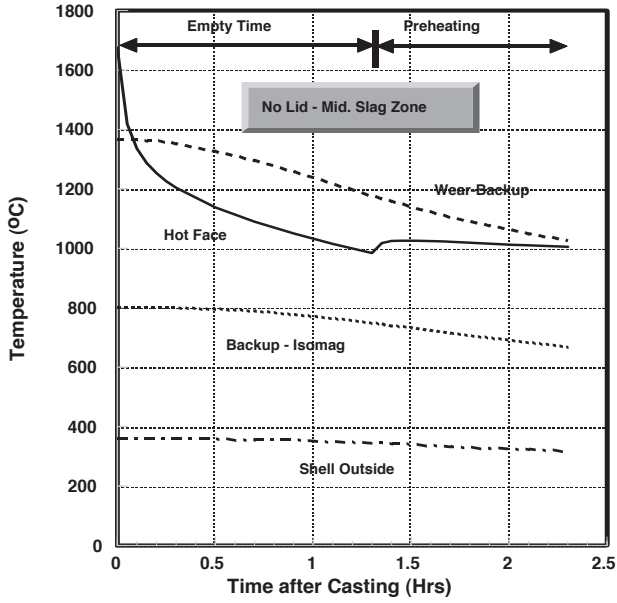
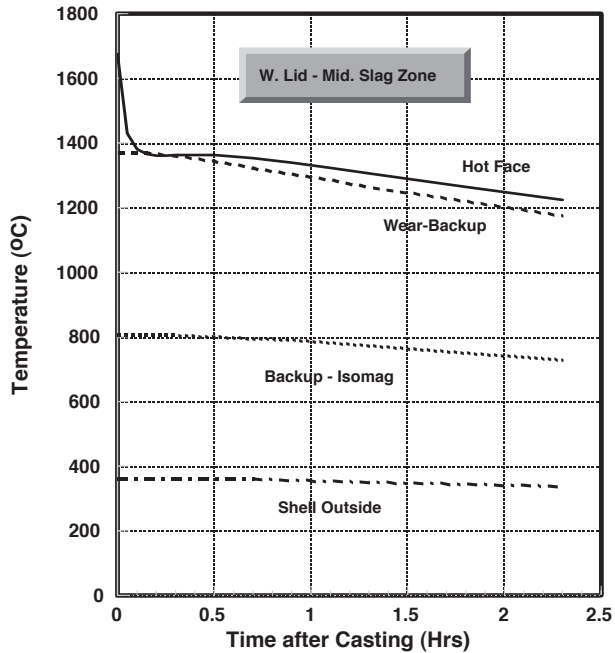


Figure 6.



These energy usage reductions can be readily calculated into cost savings and rate of return on investment at the various process stages.

7. CONCLUSIONS

Whilst by definition the application of insulation is to reduce thermal losses thereby giving a quantifiable cost saving of energy in an increasing limited source arena, its selection and application is more complex with metallurgical and refractory benefits.

Therefore it is not a matter of selecting a material of lowest thermal conductivity, as by physical nature these types of materials have insufficient durability of strength to compete in the demanding environment within an enclosed vessel exhibiting severe stress systems, induced in the temperature ranges of Iron and Steelmaking Production.

Choice of an inappropriate insulating material and/or not understanding the changes in the modified refractory system it has developed, can lead to unforeseen conditions that can impair operational stability

In the arena of a suitable insulation material, the balanced requirements of low thermal conductivity and high strength for service to exceed the life of the safety lining (which comfortably exceed ten years in torpedo ladle application) led to the development of the ISOMAG Insulation System Technique.

Rates of return can be calculated to justify the application of insulation but a technical assessment must be made on the suitability of material for application.

Therefore it can be justified that in an increasing cost conscious environment, where energy prices are on a steep increase, the selection and application of the correct insulating material within the refractory system of the stage vessel is of paramount importance, and should be considered along the full length of the Iron and Steelmaking Process Route.

8. REFERENCES

1. Chen and Frechette: Thermal and Thermo-mechanical Evaluation of High Strength Insulation in Steelmaking Ladles:n79th Steelmaking Conference Proceedings, Warrendale ISS, 1996
2. Thermomechanical Design and Heat Loss Report on a 165 tonne Casting Ladle: Pyrotek Industrial Report, October 2007
3. Thompson, Heyer and Minion: The Stelco Hinged Lid System: Association of Iron and Steel Engineers 1993 Annual Conference, Pittsburg
4. Rebouillat and Frechette: Rigid Insulation Board in Torpedo Car, Energy Savings and Benefit:UNITECR, Salvador, Brazil, 2009
5. Taddeo and Spencer: Advantages by Insulation in an Electric Arc Furnace with ISOMAG 70:SEAIISI Conference Proceedings, Bangkok, 2003

WAEZ TİPİ BİR DÖNER FIRINDA DEMİR-ÇELİK ÜRETİM ATIKLARININ GERİ KAZANIMI

Yasin BIYIK, Hüseyin Ş. SOYKAN

Marzinc Marmara Geri Kazanım San. Tic. A.Ş.

ÖZET

Ülkemizde kurulu bulunan ağır sanayi kuruluşlarından demir-çelik fabrikalarının atık/yan ürünleri arasında yer alan ve çeşitli çevresel sorunlara yol açan baca tozlarının, çevreye duyarlı teknolojiler kullanılarak geri kazanılması büyük önem taşımaktadır. Hurdadan üretimin yapıldığı elektrik ark ocaklarında (EAO); çelikhane toz toplama sisteminde tutulan baca tozları; çinko, kurşun ve demir oksit temel bileşenlerinden oluşur. Waelz prosesi, çinko cevherlerinden çinko oksit konsantresi elde etmek amacıyla 1909 yılında alınan bir patente dayalı olarak; Alman Krupp firması tarafından 1925 yılında geliştirilerek endüstriyel uygulamaya alınmıştır. Prosesin esasını, içi refrakter malzeme ile kaplı bir döner fırın oluşturmaktadır. Döner fırında şarj edilen hammadde, cüruf çıkış tarafından doğalgazın ateşlenmesiyle ön ısıtmaya tabi tutulur. Hammadde şarjındaki kömürün yanması sonucu, ortam sıcaklığının 900-1100 °C aralığına ulaşmasıyla, meydana gelen redüktif ortamda baca tozu içerisindeki çinko oksit redüklenir, meydana gelen gaz fazındaki çinko buharının fırına beslenen soğutma havasıyla temasıyla tekrar oksitlenme meydana gelir. Böylece, demirli bakiyeden ayrıtırılan çinko oksit konsantresi, ısı değiştirici sisteminden geçtikten sonra filtrelerde tutulmaktadır. Waelz prosesi, çinko cevherlerinin işlenmesi yanında; son 20-25 yıldır EAO baca tozlarından çinko oksit konsantresi üretiminde de endüstriyel olarak kullanılmaktadır. EAO baca tozlarının Waelz prosesinde işlenmesi, gerek demir-çelik sektöründen kaynaklanan çevresel sorunların azaltılması ve gerekse değerli bileşenlerin ekonomiye yeniden geri kazandırılması şeklinde avantajlar sağlamaktadır. Bu çalışmada, baca tozlarının Waelz tipi bir döner fırında geri kazanım prosesinin metalurjisi detaylı olarak incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Demir-Çelik, Baca Tozu, Waelz Prosesi, Döner Fırın, Geri Kazanım

RECYCLING OF STEELMAKING WASTES IN A WAEZ-TYPE ROTARY KILN

ABSTRACT

Electrical Arc Furnace (EAF) dusts are produced by steelmaking shops, are caused remarkable environmental problems. Therefore, recycling of these dusts with using an environmental-sensitive technology is very important and also necessary for environmental protection. During the steelmaking process, these dusts, are collected by dust filtration system, are mainly composed of zinc, lead and iron oxides. Waelz process has been industrialized in 1909 to obtain zinc oxide concentration by zinc ores. The process is occurred in the rotary kiln called as Waelz kiln with a refractory lining. Raw materials are fed into the kiln preheated by fired natural gas coming throughout from the opposite side of the kiln, slag discharging point. Due to the burning of coal is being in the feeding charge, inside of the kiln temperate is risen up by range of 900-1100 °C and zinc oxide of the dust is reduced under the existed convenient condition, and then zinc vapor is oxidized again in contact with atmospheric air fed into furnace. Consequently, zinc oxide concentration containing ZnO as well as PbO and CdO are separated from iron

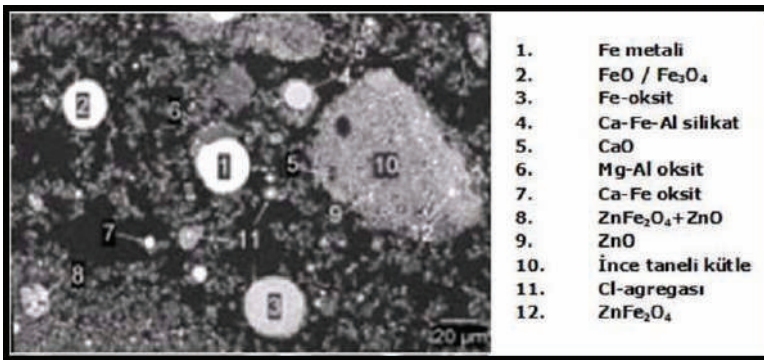
based mass is finally held by filters. Waelz process has been used initially to treat of zinc ores; furthermore it has been used in industry to produce zinc oxide concentration from EAF dusts since 20-25 years. In order to treat the EAF dusts with Waelz process give advantages such as either to decrease the environmental problems or to recycle valuable mass of EAF dusts in the economy. In this study, process metallurgy of recycling of EAF dusts in the Waelz –type rotary kiln is investigated in detail.

Keywords: *Steelmaking, EAF Dust, Waelz Process, Rotary Kiln, Recycling*

1. GİRİŞ

Günümüz dünyasında demir-çelik üretimi: entegre ve elektrik ark ocaklı tesislerde gerçekleştirilmektedir. Temel girdi olarak hurdanın kullanıldığı elektrik ark ocaklı tesislerde (EAO) hurdanın eritilmesi esnasında, atık olarak, cüruf yanında üretilen sıvı çeliğin tonu başına 10-20 kg baca tozu meydana gelmektedir. Baca tozunun başlıca kaynakları: temel proses girdisi olan hurda içerisindeki galvanizli kısım, demir pası, hurdayla birlikte elektrik ark ocağına giren minör anorganik kirlilikler, prosesinde kullanılan kömür ve refrakter parçacıklardır [1]. Hurdanın eritilmesi işleminde, galvanizli hurda yüzeyinde kaplama olarak bulunan metalik çinko (Zn) başta olmak üzere düşük buharlaşma sıcaklığına sahip bazı elementler, gaz halinde sistemi terk eder. Baca gazının oksidasyonu neticesinde gaz fazındaki Zn ve diğer metaller oksitlenerek çökeler ve proses bileşenleri ile birlikte baca tozunu meydana getirir. Oluşan baca tozu, çelikhanelerde kurulu bulunan baca gazı filtreleme sistemleri ile toplanır.

Şekil 1’de verildiği gibi, baca tozu mikronize boyutta olup; hac.%80’i 2 µm-altı partiküllerden oluşur. Baca tozunun büyük bir kısmı metal oksitlerden meydana gelir. Partiküller esas olarak demir oksitler (Fe-oksit), çinko oksit (ZnO) ve zinkit ($ZnFe_2O_4$) mineralojik formunda olup; az miktarda kurşun oksit (PbO), alkali klorürler (NaCl ve KCl) ve üçlü bileşikler (Fe-Ca-Zn oksit ve Fe-Zn-Mn silikat gibi) de yapıda yer alır. Böyle bir kompleks mineralojik yapının temel nedeni; kullanılan hurdaya bağlı olarak baca tozu içerisinde büyük oranda değişkenlik arzeden Fe, Zn, Pb ve Cl miktarlarıdır [2].



Şekil 1. Baca tozuna ait mikroyapı fotoğrafı ve faz yapısı

Ülkemizde Marmara, İzmir-Aliğa ve Hatay-İskenderun bölgelerinde kurulu bulunan elektrik ark ocaklı tesislerde, yaklaşık 250.000-300.000 t/y baca tozu meydana gelmektedir.

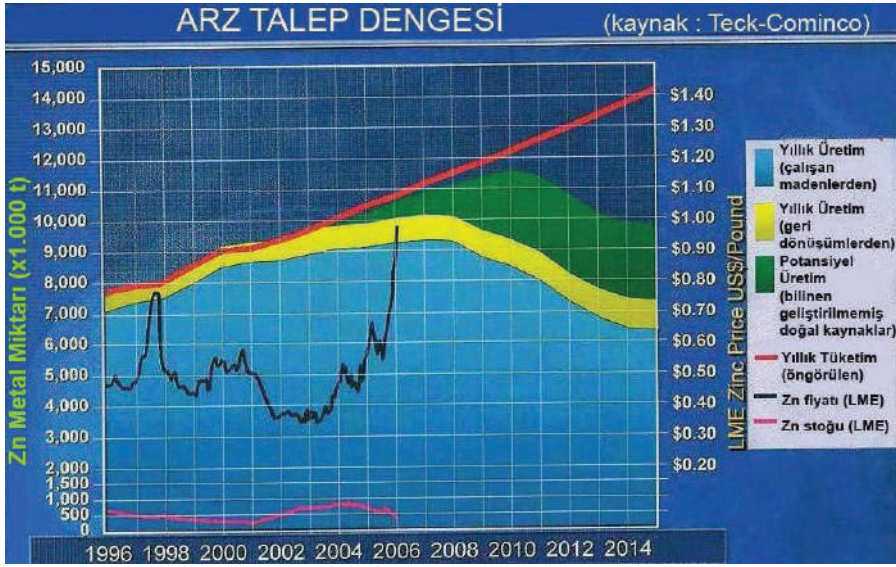
Marmara bölgesinde faaliyet gösteren demir-çelik firmalarında ortaya çıkan baca tozlarının XRF yöntemiyle belirlenmiş kimyasal bileşimleri, Tablo 1’de verilmiştir. Baca tozu kimyasal bileşimi: özellikle Zn içeriği açısından, doğrudan EAO’ ya şarj edilen hurdaya bağlı olarak değişkenlik arz etmektedir. Hurda içerisindeki galvanizli kısmın miktarındaki artış, baca tozunun Zn içeriğini yükseltmektedir [1].

İçerdiği Pb, Cr ve Cd gibi kimyasal bileşenler nedeniyle baca tozu: 14.03.2005 tarih ve 25755 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği’ne göre; tehlikeli atık olarak muamale görece atık olarak sınıflandırılmıştır. Yönetmeliğe göre; atıkların ekonomiye katkı sağlamak ve nihai bertarafı gidecek atık miktarının azaltılması amacıyla geri kazanılması esastır. Atıkların geri kazanılmasının ve tekrar kullanılmasının mümkün olmadığı durumlarda atıklar, çevre ve insan sağlığına zarar vermeden bertaraf edilmelidir.

Atıkların bertaraf işlemi: hem global ölçekte çevre kirliliğinin yolaçtığı ekolojik nedenler, hem de yüksek maliyet gereksinimleri nedeniyle; günümüz dünyasında gittikçe azalan öneme sahip bir çözüm olarak görülmektedir. Diğer yandan, son birkaç yıldır çok hızlı büyüyen ve 1.3 milyar ton/yıl üretim sınırını aşan global demir-çelik sektörü nedeniyle; dünyada yıllık olarak ortaya çıkan baca tozu miktarı 4.000.000 tona ulaşmıştır. Büyüyen demir-çelik sektörü içerisinde, galvanizli ürünlere olan talebin çok hızlı artması, Şekil 2’de verildiği gibi, yüksek Zn içeren baca tozunun geri kazanımına yönelik yatırım teşebbüslerini ivmelendirmiştir [3].

Tablo 1. Marmara bölgesindeki demir-çelik firmalarının toz toplama sistemlerinde tutulan baca tozlarına ait kimyasal bileşimler

Kimyasal Bileşen (ağ. %)	Çelik Üreticisi (1)	Çelik Üreticisi (2)	Çelik Üreticisi (3)	Çelik Üreticisi (4)	Çelik Üreticisi (5)
Zn*	24,0	21,6 - 27,0	21,9	26,67	16,97
Pb*	4,8	3,1 - 4,9	4,4	7,4	3,0
Cd*	0,057	0,08	0,07	0,068	0,06
Cl	4,0	2,91 - 5,78	3,26	3,9	2,2
Fe*	25,6	20,1 - 28,8	15,2	20,1	33,1
S	0,74	0,84 - 1,13	1,27	1,02	0,76
CaO	3,28	3,63 - 4,77	10,08	5,6	3,19
MnO	1,88	1,5 - 1,9	1,43	1,37	2,27
MgO	1,16	1,0 - 1,16	1,41	1,16	1,24



Şekil 2. Global Zn endüstrisi arz-talep dengesi (1996-2014)

EAO baca tozlarının geri kazanımında dünyada geliştirilen ve bir kısmı endüstriyel kullanım bulan temel yöntemler: pirometalurjik ve hidrometalurjik esastır. Pirometalurjik prosesler içersinde yer alan Waelz prosesi, baca tozu işlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

2. WAE LZ TEKNOLOJİSİ

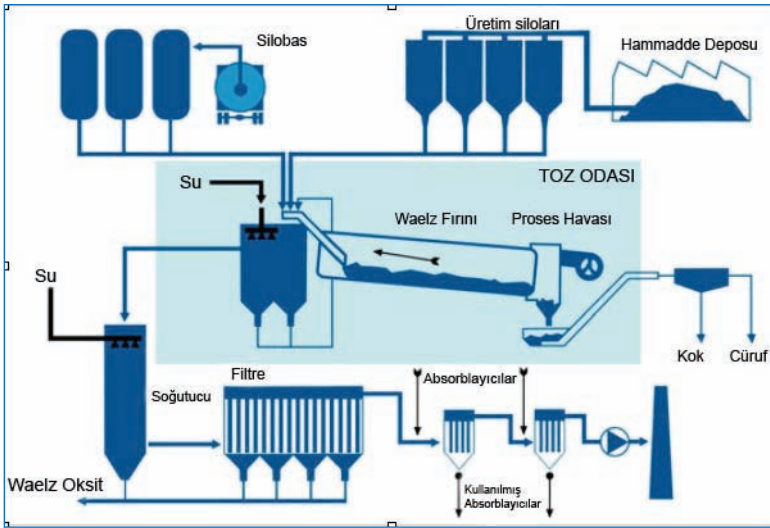
2.1. Döner Fırın

Çinko cevherlerinden çinko oksit konsantresi elde etmek amacıyla 1909 yılında alınan bir patente dayalı olarak; Alman Krupp firması tarafından 1925 yılında geliştirilmiştir. Prosesin esasını, içi refrakter malzeme ile kaplı bir döner fırın oluşturmaktadır. Proses çinko cevherlerinin işlenmesi yanında son 20-25 yıldır demir-çelik endüstrisi baca tozlarından çinko oksit konsantresi üretiminde de kullanılmaktadır [9]. Şekil 3’de akım şeması verilen yöntemin esasını, bir döner fırın içersinde baca tozundaki Zn ve Pb gibi değerli bileşenlerin 1.100 °C’ nin üstünde bir sıcaklıkta indirgenerek buharlaştırılması ve bilahare çinko oksit ve kurşun oksit elde etmek için ortama hava verilmesi oluşturur. Bu amaçla, oksit karışımı gaz temizleme sisteminde ayrıştırılmak üzere akışkan gazlarla birlikte fırından çekilir. Atıkgaz işleminde ilk olarak, iri taneli parçacıklar çöktürülür. Bu kısım doğrudan fırın giriş kısmına geri döndürülür. Bir sonraki aşamada sıcak işlem gazları soğutulur. Ürünün ilk kısmı gaz soğutma aşamasında geri kazanılsa da, oksitlerin büyük çoğunluğu gaz çıkışından torba filtrelerde toplanır. %55-60 Zn tenörlü çinko oksit ve kurşun oksit karışımı toz (Waelz oksit olarak bilinir), eğer mevcutsa metalik çinko üretimi için elektroliz ünitesine gönderilir yada bu üretimi yapan endüstriyel kuruluşlara satılır. Baca tozunun Fe’ce zengin kısmı ise, kireç ilavesi ile stabilizeştirilerek cüruf haline getirilir ve inert atık olarak stoklanır [4-6].

Günümüz dünyasında global olarak üretilen baca tozlarının yaklaşık %75’i, Waelz prosesinde işlem görmektedir. Avrupa’da çelik üretiminde açığa çıkan baca tozunun prosten geçirilen

kısımının tamamında ise Waelz prosesi uygulanmaktadır[7]. Kıta Avrupası yanında ABD, Rusya, İsveç, Bulgaristan, Yunanistan, Tayvan v.b. birçok ülkede kurulu Waelz tesisleri, baca tozu geri kazanımında kullanılan yegane yöntemdir.

Waelz prosesinin esasını 40-65 m boy, 3,4 – 4,4 m çapta, redüktör ve elektrik motoru ile tahrik edilen, iki-üç noktadan ring istasyonu ile mesnetlendirilmiş, % 3' e kadar düşük bir eğime sahip, 1 rpm hızla dönen, silindirik döner fırın oluşturmaktadır. Döner fırın giriş çıkış sızdırmazlıkları özel tasarlanmış, yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemeden imal edilmekte ve bu amaçla pnömatik baskı sistemi kullanılmaktadır. Döner fırın katı akışına ters yönden ısıtılmaktadır. Isıtma işlemi için, doğalgaz kullanılır ve ısı optimizasyonu için fırın içerisinde gerçekleşen ekzotermik reaksiyonlardan faydalanılır[8].



(a)



(b)

Şekil 3. Waelz prosesine ait a) genel akım şeması ve b) ticari bir tesisin görünümü

Döner fırın boyunca iç bölgeler yaklaşık 250 mm kalınlığında refrakter bir tabaka ile kaplanmaktadır. Fırın giriş bölgelerinde 2,5 t/m³ yoğunluğa sahip düşük alüminalı, fırın silindirik bölgesi olarak ifade edilen orta bölüm ve cüruf çıkış bölgesinde ise andaluzit tipi refrakter kullanılmaktadır. Fırın içi ısı korunumunun sağlanması, gerek doğalgaz tüketimi gereksede etkin fırın akış rejiminin sağlanması açısından önem arz etmektedir [9]. Proses devamında içerisinde Çinko oksit partiküllerini taşıyan proses gazı içerisindeki iri partiküllerin çöktürüldüğü Toz Çöktürme Odası içerisi de refrakter tabakası ile kaplanmaktadır. Fırın bölgelerine ait refrakter kaplamalarının özelliklerine ait bilgi Tablo 2’ de verilmektedir.

Tablo 2. Waelz tipi bir döner fırında kullanılan refrakterlere ait bilgiler

Refrakter	Döner Fırın Giriş Bölgesi	Döner Fırın Silindirik Kısmı ve Çıkış Bölgesi	Toz Çöktürme Odası
Tip	Düşük Alümina	Andaluzit	Dökülebilir
Yoğunluk(t/m ³)	2,5	2,6	2,1
Bileşim (%)			
Al ₂ O ₃	57	59	55-60
SiO ₂	38	38	30-33
CaO	2,3	-	2,5-3
Fe ₂ O ₃	1,1	-	-
TiO ₂	-	0,45	-
FeO	-	0,9	02-2,5
Soğuk Basma Mukavemeti(N/mm ²)	< 80	> 100	-
Termal İletkenlik(W/mK)	1,6 (500 °C)	1,46 (1.000 °C)	1,3
Refrakterlik	-	SC > 37	-
Porozite(%)	-	12,5	-
Termal Genleşme(%)	-	0,48 (1.000 °C) % (1.000 °C)	-

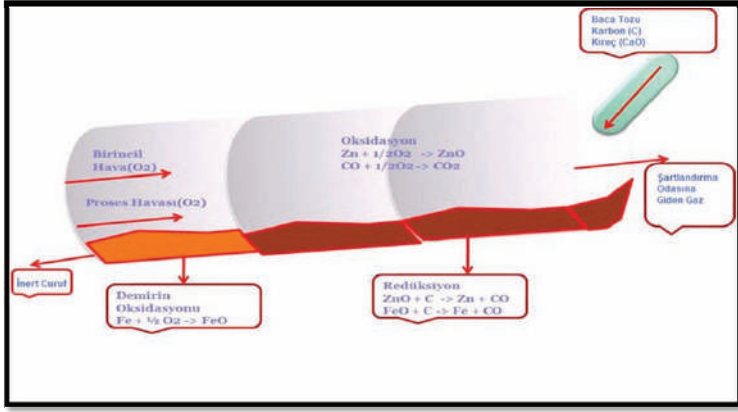
2.2. Proses Metalurjisi

Şekil 4’ de şematik olarak gösterilen döner fırına temel hammadde olan baca tozları yanında; antrasit ve kireçten meydana gelen karışım, fırın besleme ucundan içeri şarj edilir.

Fırının cüruf çıkış tarafından doğalgazın ateşlenmesiyle hammadde şarjının yanından fırın ısıtılır. Fırın içerisinde sıcaklığın kademeli olarak artmasıyla, fırına beslenen baca tozunun ilk olarak nemi uzaklaşır. Sıcaklığın 900-1100 °C sıcaklık aralığına ulaşmasıyla, redüktif ortamda baca tozu içerisindeki çinko oksit redüklenir ve çinko oluşur [5]. Fırın içi ortam sıcaklığının

çinkonun buharlaşma sıcaklığının üzerinde olması nedeniyle, çinko doğrudan buhar fazına geçer. Bu aşamada aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir;

- (1) $C_{(k)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_{(g)}$ (Antrasitin yanması)
- (2) $ZnO_{(k)} + CO_{(g)} = Zn_{(g)} + CO_{2(g)}$ (Baca tozunun redüksiyonu)
- (3) $C_{(k)} + CO_{2(g)} = 2 CO_{(g)}$ (Boudouard reaksiyonu)



Şekil 4. Waelz döner fırınında gerçekleşen proses reaksiyonları

Buhar fazındaki çinko, fırın cüruf çıkış tarafından sisteme beslenen ikincil hava ile temas ettiğinde, aşağıdaki reaksiyon uyarınca tekrar oksitlenir:

- (4) $Zn_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = ZnO_{(k)}$ (Çinkonun oksidasyonu)

Oluşan çinko oksit konsantrisi; fırın içerisindeki negatif basınç yoluyla (fırın hammadde besleme tarafından gaz çekişi nedeniyle) döner fırını terk ederek; ön soğutma yapılması amacıyla doğrudan şartlandırma odasına girer. Baca tozu içerisindeki çinko oksitin ayrıştırılması için, fırın sıcaklığının 1100 °C'nin üzerinde olması gerekir. Bu tip yüksek sıcaklıklarda demirli inert cürufun yumuşayarak fırın refrakterlerine yapışmasının engellenmesi için, hammadde şarjına kireç ilave edilir [2].

Baca tozu içerisindeki mevcut kurşun oksit ve kadmiyum oksitte, aynen çinko oksitte olduğu gibi; aynı redüksiyon–oksidasyon süreçlerinden geçerek, yanma gazları içerisinde toz odasına girer ve filtrelerde toplanır. Filtrelerde toplanan nihai ürün satışa hazır hale getirilir.

Baca tozu içerisindeki çinko, kurşun ve kadmiyum oksitlerin redüksiyon-oksidasyon prosesleriyle demirli bakiyeden ayrılmasının ana nedeni; bu üç maddenin de düşük buharlaşma sıcaklığına sahip metallerin oksitleri olmasıdır [5].

Döner fırın içerisinde gerçekleşen reaksiyonların metalurjisi irdelendiğinde; baca tozu içerisindeki çinko oksitin önce redüklenerek metalik faza geçmesi ve akabinde buharlaşmasının, fırın içerisinde meydana gelen Boudouard reaksiyonuyla açığa çıkan CO'ye bağlı olduğu görülür. CO atmosferinde baca tozu içerisindeki çinko oksitin redüklenmesi, Zn–O ikili faz denge diyagramına göre 950 °C civarında başlar. Benzer şekilde Pb - O ikili toz diyagramı

incelendiğinde ise, PbO için redükleme sıcaklığı 350 °C olup; metalik kurşunun buharlaşması ise 900 – 1000 °C aralığında gerçekleşmektedir. Kadmiyum oksitin redüklenmesinin 540 °C'nin üstünde ve metalik Cd'un buharlaşma sıcaklığının ise 765 °C civarında olduğu, Cd – O iki faz diyagramından görülmektedir [11].

Baca tozu içerisindeki çinko oksit, kurşun oksit ve kadmiyum oksitin yanında; demir oksitte CO ile reaksiyona girerek redüklenir ve metalik hale geçer. Demirin redüklenmesi, yaklaşık 730 °C'de meydana gelmekte olup; katı metalik demir, fırına verilen hava ile tekrar oksitlenir ve katı olarak (demirin yüksek ergime sıcaklığı nedeniyle) cüruf ağzından döner fırını terk eder [11].

2.3. Üretim Aşamaları ve Optimizasyonu

Waelz prosesi için gerekli baca tozu, çelik fabrikalarından kapalı silobas tipi lisanslı araçlar ile taşınmaktadır. Üretim sahasına getirilen baca tozları, silobastan sızdırmazlığı sağlanmış bir pnömatik sistem ile tamamen kapalı ortamda üretim silolarına aktarılır. Alınan numuneler üzerinde yapılan kimyasal analizlere ait sonuçlar, proses optimizasyonunu sağlayacak üretim parametrelerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Çevresel mevzuat ve çevre sorumluluğu açısından tozuma özelliği gösteren baca tozlarının transfer işlemlerinin kapalı ve sızdırmak yöntem ve sistemler ile sağlanması oldukça önemlidir.

Silobaslardan üretim silolarına aktarılan baca tozları, döner fırına beslemeden önce, proses açısından belirli bir yüzey alanına getirilmesi ve fırın içerisindeki tozmayı azaltmak için %8'e kadar su ilavesiyle peletleme işlemine tabi tutulmaktadır. Peletleme işlemi çok kısa sürede hammaddenin homejenize edilmesi açısından önemlidir. Herhangi bir bağlayıcı ve kurutma işlemi uygulanmaksızın yeterli pelet mukavemeti sağlanabilmektedir. Elde edilen peletlerin termal şok direncide yeterli düzeyde olacaktır. Peletleme işlemi sonucunda baca tozları, 3-8 mm çaplı topaklar haline getirilmektedir. Beklenen düzeyde gerçekleştirilen peletleme işlemi ile döner fırının kapasitesinde %15, Çinko geri kazanım işleminde %86'lık bir artış ve indirgeyici tüketiminde ise yaklaşık %25'lik bir azalış sağlanmaktadır [6].

Düzenli çalışma koşullarında peletler, antrasit bunkerinden gelen indirgeyici olarak kullanılan antrasit ile belirli oranda harmanlanıp, galeri tipi kapalı konveyör sistemi ile döner fırına beslenmektedir.

Döner fırın içerisinde gerçekleşen metalurjik işlemleri takiben proses gazı ile birlikte ortamdan ayrılan çinko oksit, kurşun oksit, kadmiyum oksit ile metal klorürleri içeren çinko oksit konsantresi yanında; geri kalan demir oksitli bakiye fırın çıkış tarafındaki cüruf soğutma havuzuna boşaltılmaktadır. Fırından yaklaşık 1050-1100 °C'de çıkan katı demir oksitli madde, sürekli 25 °C'de suyla beslenen cüruf havuzunda soğutulmakta ve elde edilen bakiye çeşitli uygulamalarda doğrudan kullanılmaktadır[13].

Waelz prosesinde döner fırın içerisine kireç beslenmesi ile kükürt dioksitin kükürtlü kalsiyum çökelekleri oluşturarak katı cürufa geçmesi sağlanır. Cürufun basit bazite oranı (CaO/SiO₂) 3 civarında tutularak, bu işlem desteklenmektedir. Ayrıca gaz fazında oluşabilecek HCl ve HF gibi kalsiyum oksit ile reaksiyona girerek kalsiyum klorür ve florür bileşikleri oluşturması ile HCl ve HF emisyonları da engellenmektedir. Fırından çıkan katı cüruf analizleri ile birlikte optimum kireç miktarı tespiti ve fırına beslenmesi sağlanır. Bu uygulama ile dioksin ve furan klorofenol oluşumu önlenerek, dioksin ve furan miktarının minimizasyonu sağlanmaktadır[12].

Cüruf soğutma havuzunda gerçekleşen buharlaşma ile birlikte oluşan çürük buharın temizlenmesi ve olası toz emisyonlarının önlenmesi için gaz yıkama (scrubber) ünitesi kullanılmaktadır. Diğer yandan, döner fırının çıkış bölgesinde cüruf çıkışıyla birlikte meydana gelebilecek olası gaz çıkışları yine davlumbaz sistemi ile çekilmekte ve fırın boyunca uzanan paslanmaz çelik boru hattı ile birlikte şartlandırma odasına beslenmektedir.

Döner fırından çıkan, içerisinde çinko oksit konsantrisini taşıyan ve sıcaklığı yaklaşık 750 °C olan yanma gazının, su spreyleme sistemiyle sıcaklığı düşürülmekte ve aynı zamanda içerisindeki büyük boyutlu düzensiz toz içeriği ayrılmaktadır. İçi refrakter kaplı bu oda içerisine giren gazın soğutulması için iyonize su enjeksiyonu yapılmaktadır. Bu kademede gaz içerisindeki çinko oksit konsantrelili iri taneli toz partiküller, refrakter kaplı oda içerisindeki ızgaralara çökeler. Burada toplanan kütle, döner fırın içerisine kireç besleyen Z-tipi elevatör ile sisteme yeniden beslenmektedir. Tersiyer hattından gelen gaz ve atmosferden sisteme sürekli beslenen hava ile şartlandırma odası içerisindeki proses gazı sıcaklığı 300 °C' ye düşürülmekte ve gaz bir sonraki proses kademesi olan ısı değiştiriciye girmektedir. Dolaylı tip ısı değiştiricilerde 300 °C' deki proses gazının, ürün toplama ve gaz adsorbsiyon filtrelerine uygun giriş sıcaklığı olan 150 °C' ye soğutulması gerçekleştirilmektedir.

Proses gazı içerisinde toz halindeki çinko oksit konsantrisinin toplanması, iki kademeli torbalı filtre ünitesinde gerçekleştirilir. Filtre torbalarının silklenmesi ve temizlenmesi işlemi otomatik olarak yapılmaktadır. Filtre grubu altında bulunan ürün toplama bunkerlerine düşen çinko oksit konsantrisi, kapalı konveyör sistemi ile ana ürün silosuna gönderilir. Proses gazı içerisindeki çeşitli kimyasalların giderilmesi için adsorbsiyon filtresine (2. kademeye) aktif karbon enjeksiyonu yapılmaktadır. Çok iyi bir adsorbant olduğu için benzer uygulamalarda yaygın olarak kullanılan aktif karbon ile proses gazı içerisindeki kimyasal kirleticilerin giderilmesi sağlanır. Adsorbsiyon filtreleri ve aktif karbon enjeksiyon sistemi, döner fırın içerisinde geri kazanım prosesi aşamasında oluşabilecek dioksin/furan(PCDD/PCDF) ve polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) bileşenlerinin önlenmesi amacıyla tasarlanmıştır. Aktif karbon enjeksiyonu+torbalı filtre kombinasyonu ile PCDD/PCDF ve PCB etkili şekilde giderilmektedir [7].

Filtrelerde tutulan çinko oksit konsantrisinin ortalama bileşimi, Tablo 3' de verilmiştir. Çinko Oksit konsantrisi temel olarak % 57,60-66,46 ZnO, % 9,93-11,42 PbO, % 0,33-0,38 CdO ve % 9,97-11,14 klorordan meydana gelir. Üründeki klor doğrudan baca tozundan kaynaklanmaktadır. Elde edilen çinko oksit konsantrisi, elektroliz yöntemiyle metalik Zn, Pb ve Cd üretiminde girdi olarak kullanılmaktadır.

Tablo 3. Waelz prosesinde baca tozundan elde edilen Çinko oksit konsantrasyonunun ortalama bileşimi

Kimyasal Bileşen	Miktarı (ağ. %)
Fe*	1,73-2,03
Zn*	57,60-66,46
Pb*	9,93-11,42
Cd*	0,33-0,38
SiO ₂	0,435-0,50
Al ₂ O ₃	0,174-0,20
CaO	1,83-2,10
MgO	0,35-0,40
MnO	0,435-0,50
S	0,12-0,43
C	0,15-0,37
Klorürler(NaCl, KCl)	9,97-11,14
Florürler	2,61-3,76
*Metal oksit olup, tenör yüzdesi verilmiştir.	

3. BACA TOZU GERİ KAZANIM TESİSİ

Çevre ve Orman Bakanlığı'nın teşvik ve destekleriyle, Şekil 5'de verildiği gibi, Marmara bölgesinde yer alan Çolakoğlu Metalurji A.Ş., İçdaş Çelik Enerji Tersane ve Ulaşım Sanayi A.Ş., Diler Demir Çelik Endüstrisi ve Tic. A.Ş., Kaptan Demir Çelik Endüstrisi ve Tic. A.Ş. ve Kroman Çelik Sanayi A.Ş. tarafından; 23.02.2007 tarihinde Marzinc Marmara Geri Kazanım Sanayi Tic. A.Ş. kurulmuştur. Şirketin ana kuruluş amacı: kurucusu olan demir-çelik tesislerinin, toz tutma/filtreleme bölümlerinde toz ve pelet olarak tutulan atıklardan çinko oksit ile haddeleme işleminde oluşan tufal bileşenlerinin ekonomik olarak geri kazanımı ve ülke ekonomisi içerisinde katma değer sağlayacak ticari ürünler haline getirilmesi için tesisler kurmak ve işletmektir.

**Şekil 5.** Türkiye demir-çelik haritası

Marzinc Marmara Geri Kazanım Sanayi Tic. A.Ş.'nin kurmayı planladığı geri kazanım tesisi ile, yılda 200.000 ton baca tozu işleme kapasitesine sahip olacaktır. Üretilecek çinko oksit (70.000 ton/yıl), dünyanın çeşitli bölgelerinde bulunan metalik çinko üretim tesislerine hammadde olarak ihraç edilecektir. Kurulacak geri kazanım tesisiyle: baca tozu ve tufal atıkları, atıkların üretildiği bölgede kurulacak tesiste, uygun yöntem ve teknolojilerle işlenerek geri kazanılacak/bertaraf edilecektir. Atıklar içerisindeki değerli bileşenler, ekonomiye geri kazandırılacaktır. Çinko ve demir cevherleri gibi doğal kaynakların, doğadan çıkarılarak kullanımı azaltılacaktır. Çevre ile uyumlu temiz teknolojilerin ve teknik bilgi birikiminin geliştirilmesi ve konuyla ilgili ülkemiz sanayine yurtdışı kaynaklı know-how'un kazandırılması, atıklardan geri kazanılacak ürünlerin pazarlanması ve teknik gelişimi ve tesisin kurulacağı bölgeye istihdam ve diğer ekonomik katkılar sağlanacaktır. Sonuç olarak, kurulacak geri kazanım tesisiyle birlikte; Marzinc Marmara Geri Kazanım Sanayi Tic. A.Ş. kurucusu demir-çelik firmaları, çevreye duyarlı üretim anlayışı çerçevesinde yürütmekte oldukları çevre yatırımlarına yeni bir halka eklemiş ve çevre korumaya yönelik önemli bir adım daha atmış olacaklardır.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, aşağıdaki hususlara dikkat çekilerek önemi vurgulanmıştır:

- Ülkemizin AB üyeliği hedefiyle ivmelenen çevre korumaya yönelik stratejilerin uygulanması kapsamında; demir-çelik sektöründe üretim esnasında kaçınılmaz olarak meydana gelen atıkların geri kazanılması/bertaraf edilmesine yönelik orta ve uzun vadeli yatırım planlamaları yapılmaktadır. Bu çerçevede; sektördeki çevreye duyarlı üretim bilincinin gelişmesine paralel olarak, kümülatif verimliliği de önemli katkı olan atık minimizasyonu giderek önem kazanmaktadır.
- Dünyanın önde gelen demir-çelik üreticisi ülkelerinde olduğu gibi, uygulanabilir en modern ve çevreci teknolojiler ile tasarlanmış Waelz prosesi EAO baca tozlarının geri kazanımında kullanılan yegâne endüstriyel prosestir. Prosesin esasını belirli noktalardan mesnetlenmiş, sabit bir hızla dönen, içi refrakter kaplı döner fırın içerisinde sağlanan indirgeyici atmosfer vasıtasıyla çinko oksit bileşeninin redüklenip, kalan kütleli bakiyeden ayrılması oluşturmaktadır.
- Marmara Bölgesi'nde faaliyet gösteren ve ülkemizin önde gelen demir-çelik üreticileri olan beş firmanın, bahse konu çevre yatırımları için bir araya gelerek Marzinc Marmara Geri Kazanım San. Tic. A.Ş. firması altında toplanmaları ve sektörel çevresel sorunlara ortak bir platformda modern teknik ve işletmecilik disiplinleri altında çözüm geliştirme çalışmaları halen devam etmekte olup; bu girişim diğer sektör ve endüstriyel uygulamalara örnek niteliktedir.

KAYNAKLAR

1. H.Ş. Soykan, “ Elektrik ark ocaklı tesislerde açığa çıkan baca tozlarının katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülerek değerlendirilmesi”, IV. Demir-Çelik Kongresi, Zonguldak, 2007.
2. J.E. Dutrizac and T.T. Chen, “Characterization of Waelz kiln products: Why the recycling of EAO dusts is difficult”, Proceedings of the ASEM Conference on EU/Asia S&T Co-operation on Clean Technologies, Vietnam, 2004, pp.177-191
3. Teck Cominco Ltd, “Open documents”, Canada, 2007
4. E. Saage, U. Hasche, “Optimization of the Waelz Process at the B.U.S Zinkrecycling Freiberg GmbH”, World of Metallurgy-ERZMETALL, Volume 57, Number 3, 2004, pp.138-142
5. J. Korb, “Thermochemical modelling of the Zinc recycling - Waelz – Process (SDHL - Process)”, GTT-Technologies, Germany, 2003
6. P. Tan, P. Vix, “Modeling and optimization of rotary kiln treating EAF dust”, Journal of University of Science and Technology Beijing, Volume 12, Number 4, 2005, pp. 308-312
7. O.R. Dipl, S.Hahre, F. S. Karlsruhe, “Report on best available techniques (BAT) in German Zinc and Lead Production”, French-German Institute for Environmental Research University of Karlsruhe (TH), February 1999.
8. A.Zuev, M. Müller, A. Prikhodovsky, K. Hilpert, L. Singheiser, “Thermodynamic Modelling Of Alkali Sorption For Hot Gas Cleaning In Advanced Coal-Fired Power Plants” Research centre Jülich, Institute for Materials and Processes in Energy System, Jülich, Germany, 2002.
9. K.Mager, U.Meurer, B. Garcia-Egocheaga, N. Goicoechea, J. Rutten, W. Saage, F. Simonetti, “Recovery Of Zinc Oxide From Secondary Raw Materials: New Developments Of The Waelz Process” Recycling of Metal and Engineered Materials Edited by D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley TMS(The Minerals, Metals & Materials Society), 2000.
10. E. Yiğit, “Zamantı Havzası Oksitli Çinko Cevherlerinin Değerlendirilmesinde Waelz Projesi” http://www.maden.org.tr/yayinlar/dergi_goster.php?kodu=679 (10 Mart 2009), Maden Mühendisleri Odası, Madencilik Dergisi.
11. R. Pajarre, K. Penttila, “GTT WorkShop 2004 KilnSimu Presentation”, VTT Processes, Finland, 26th-28th of May, 2004.
12. A.Zuev, M. Müller, A. Prikhodovsky, K. Hilpert, L. Singheiser, “Thermodynamic Modelling Of Alkali Sorption For Hot Gas Cleaning In Advanced Coal-Fired Power Plants” Research centre Jülich, Institute for Materials and Processes in Energy System, Jülich, Germany, 2002.
13. S. Sorlini, C. Collivignarelli, G. Plizzari, M.D. Foglie, “Reuse Of Waelz Slag As Recycled Aggregate For Structural Concrete” Department of Civil Engineering, University of Brescia, via Branze 38, 25123 Brescia, 2004.
14. O. Ruiz, C. Clemente, M. Alonso, F.J. Alguacil, “Recycling of An Electric Arc Furnace Flue Dust To Obtain High Grade ZnO” Elsevier Journal of Hazardous Materials, HAZMAT-5778, 2006.

THE DESIGN PHILOSOPHY, PROCESSING PARAMETERS and REFRACTORY SELECTION of the ANNEALING FURNACES

Fabio Viezzoli
Forni E Combustione

Real development of steel industries started after second world war. At that time there was a great steel request from main industry. To satisfy this request a great number of melting shops were created all around Europe. Ingots and billets needed to be reheated to be worked from rolling mill and transformed in final products.

Reheating furnace installation became important.

Since 1956 Forni e Combustione started its activity coming from a previous work experience on Italsider, Italian public company created to manage steel business.

Immediately firm goal was directed to a furnace engineering field in order to study new technical solutions and to anticipate steel business necessity.

At the beginning, furnaces were mainly realized as pusher type, fed by rails or small ingots about mm130x130x1.500 dimension. Rails had a limit of utilization represented by possibility of overlapping when pushed. Maxima furnace length was 10÷12 mt corresponding to a productivity of about 15 T/h. Also charging ingots productivity was limited, more or less, to this figure.

Only in the area of Brescia – North East Italy - about 65 new rolling mills were created in the early sixties. It was easy, with so many possibilities, to ameliorate plant by plant all single furnace elements obtaining quickly good performances.

After some years melting shops were modifying their way of working.

Ingots disappeared and continuous casting arrived changing completely the market. Billets increased their weight with a reduced section, so walking hearth and walking beams furnace type started to be utilized and furnace capacity immediately increased.

Steel world, before concentrated on same area well defined as Europe and North America, was now better distributed. New realities, as Turkey, Far East, South Africa and Mexico started their production of long and flat products.

Pusher type furnaces remained connected with inferior billets and plant capacity. Walking hearth plants were installed on bigger rolling mill capacity while walking beams type were placed especially on flat product mill for blooms and slabs reheating.

In the same ages natural gas arrived to many countries, starting to substitute heavy fuel oil and diesel oil. New generation of burners were created to be utilized with natural gas.

Actually all furnace producers dedicate their attention to reduce gas consumption and to eliminate pollution as firm target.

We would like to explain in details main furnace type characteristics:

1) PUSHER TYPE FURNACE

Products to be reheated are charged from a pusher type machine, normally multiclick type, and advance in counter current respect to combustion waste gases. Furnace is divided in a preheating tunnel and various heating zones in function of productivity to be reached. Billets are supported on first furnace part from metallic rails and on heating/soaking zones from a masonry hearth with electrofused blocks track inserted, giving to the plant an high resistance to thermo chemical and to wear action. Reheated materials have to be discharged laterally to pass to rolling mill area. On reheating furnace zones, burners can be installed only for natural gas – radiant roof type – or dual fuel type with diesel oil, LPG and heavy fuel oil as alternatives. Recuperator has reached, for combustion air, a temperature superior to 520°C (in case of natural gas exclusive use with air preheater placed in counter current position respect to waste gases passage) in the last years, increasing fuel saving.

Unfortunately, due to parallel flow positioning of recuperator and sulphur presence on diesel oil/heavy fuel oil, furnaces using these fuels reach a limited 420°C temperature.

Automation represents an important furnace detail. Old regulators were substituted since 10 years ago from PLC + PC automation type. It is now possible to control without any mistake real furnace inside temperatures and to set air/fuel parameters to manage the plant in automatic.

As alternative to a simple pusher type furnace, a top/bottom pusher type with burners placed on superior and inferior plant zones, represents a good solution for slabs reheating. In the recent years with flat products arrived to considerable market price, many “Steckel mills” are in construction with a top/bottom pusher type plant as furnace solution.

In order to utilize better waste gases coming from pusher type furnace and to contrast long billets bending and their overlapping danger, Forni e Combustione realized some years ago a system to recollect great part of fumes before recuperator and to blow these ones inside furnace on preheating tunnel part.

Heat distribution is obtained realizing masonry walls on tunnel hearth where injectors are inserted. Waste gases arrive through these injectors at higher speed under billets inferior side equilibrating heat diffusion. Once products reach furnace burners area, a better heat uniformity permits to avoid billets bending and to save fuel because billets need less calories. Patent has been obtained to protect this technical solution.

2) WALKING HEARTH FURNACE

Generally products are charged laterally on water cooled rollers way in order to loose continuous casting scale loss present on billets and to limit air introduction inside furnace.

This plant is realized with a fixed hearth and various movable hearths, whose number depends

from billets length. Each walking hearth is realized from I beams with spacers and containing plates to install masonry.

Between fixed and movable hearths water seal joints have to be installed to separate internal furnace part from external fresh air entrance. These joints are realized in special steel – mostly AISI 304 or AISI 310 – welded on fixed hearth and with knives mounted on walking hearth. Knives design has been realized to stop heat irradiation coming from furnace burners. Water tanks have to be fed continuously with clean industrial water of sufficient capacity. Flow meters are installed to control water level.

Scale falling down on these water tanks are moved through blades placed on knives and are collected at charging side area.

At discharging side hoppers collect dry scale falling down in that area.

All seal joints and water tanks have to be monthly cleaned

Walking hearth movement is realized with steel tempered wheels mounted on rolls gear boxes. Through lifting hydraulic cylinders placed under furnace wheels can be driven on inclined plans moving up billets inside furnace for a 180mm value.

Translation cylinder realizes a longitudinal movement, normally of 250mm for billets until 180mm section realizing a step beyond. To close rectangular movement it is necessary to move down again the billets returning to a starting point with a longitudinal reverse movement. A rectangular figure has to be imagined to explain how a walking heart furnace is managed.

Realizing this cycle many times, products advance on hearth until discharging area.

Discharging can be realized with a peel bar machine or with a rollers way connected with a kick-off machine. This last solution is strongly preferred because it cuts necessary space for placing a discharging machine and because billets evacuation can be realized independently from furnace movement. Sensor probes are inserted on kick-off machine to take measure of billets position inside furnace. Supervision allows to realize in automatic all discharging sequence.

Hydraulic unit is important to manage all plant movement. Cylinders realize lifting and translation movement, move kick off machine and manage furnace doors.

Automation has to control all furnace movement in parallel with burners control. Level 1 usually utilized on pusher type furnace can be ameliorated with optimization control, better named Level 2. Billets temperature can be followed in all furnace points through an accurate tracking.

Respect to pusher type furnace, for walking hearth plant we have a superior water consumption. Mainly industrial water is utilized for seal joints and kick off machine. Soft water is necessary for charging/discharging rollers way and TVCC system protection.

Scale loss with pusher type furnace is considered of about 1%; with walking hearth furnace of about 0,8%.

3) WALKING BEAM FURNACE

Billets handling remains the same of walking hearth plant. The great difference between these plants is represented from cooled pipes required by walking beams. These pipes named skids are divided in movable and fixed ones. Billets are placed over fixed pipes and utilize movable beams to realize same rectangular movements described for walking hearth plant. Normally customers pass to walking beams furnace when billet section begins to be bigger than 180mm or when furnace capacity is so high that walking hearth furnace useful length over cross 30mt. To reheat slabs clearly walking beams solution is preferable because top/bottom burners give better heat penetration to the products.

Soft and filtered water have to be utilized for this type of plant and relative lackage can be dangerous for skids life. For this control flow meters and level switches are placed at water pipes outlet.

Products inside walking beam furnace are placed on special casted riders, realized on Nickel, Chrome and Cobalt steel. Depending from billet or slab section, riders can have different shape to accept these products.

Consumption of walking beam plant can be close to the one of walking hearth type only if skids insulating conditions are perfect. In case of insulating damages, water inside pipes can exchange a superior heat with furnace increasing consumption up to 35% more.

Obviously there is an acceptable limit to these conditions. Once furnace over cross a fixed consumption value, relative refractory maintenance has to operate to return to original conditions. Hydraulic unit utilized is really similar to what described for walking hearth furnace.

Level 2 automation can be suitable also for this kind of furnace to control billets reheat in details during permanence on reheating furnace.

A great walking beams plant advantage is to avoid black spot under the products eliminating in principle many product defects. For this reason it is normal to foreseen skids shifting in order to modify billets contact point with riders.

Scale loss of walking beams furnace is about 0,6%.

4) WALKING HEARTH RECOVERY CHAMBER

Normally products coming from continuous casting are moved, through a rollers way, in direction of reheating furnace. Between these two plants, a recovery chamber for hot billets/blooms can be installed. It has to be considered as a warehouse for products that, due to different rolling mill rhythm respect to continuous casting, cannot be charged on reheating furnace. On this recovery chamber products are maintained at high temperature, ready to be sent to the furnace once required.

Keeping in mind that, normally, hot billets have a temperature range between 750°C and 950°C, independently from furnace distance, to maintain this temperature represents a great fuel advantage for the complete rolling mill.

Walking hearth recovery chamber is realized as a normal reheating furnace but with refractory lining adapted for a lower temperature, abt 950°C max value. Roof is realized with fiber blocks connected with metallic structures and can be completely dismantled for maintenance or to realize a visual control to charged products.

This type of furnace can be placed in series in order to receive all products coming from melting shop to be sent to reheating furnace or in parallel to receive hot products, if reheating furnace cannot accept billets. On this second possibility the great advantage is to place hot billets directly on rolling mill. Only remaining billets are recovered inside the chamber.

Considering various installation of this system, we can confirm that a medium 20m³/ton consumption can be reached with a 15m³/ton difference respect to a normal furnace figure.

If production rhythms of melting shop and rolling mill are close, utilizing recovery chamber you can save even 60% of fuel

The billets advancement is walking beams type. Walking beams in heat resisting Nickel/Chrome fused elements are foreseen

These elements are placed on vertical studs in Nickel/Chrome centrifuged casting passing through chamber bottom.

Hot billets are placed by walking beams on fixed beams, foreseen also in heat resisting Nickel/Chrome fused elements.

Vertical studs, supporting walking beams, are assembled on a strong frame sliding on superior wheels of a second frame. This last is also equipped with inferior wheels sliding on metallic inclined-planes, anchored to the ground.

Every frame is operated by oleodynamic cylinders. To first frame an horizontal movement – which represents ahead and return stroke of beams – is conferred.

To the second frame a similar horizontal movement is given which is transformed by sliding inclined planes in lifting and lowering actions of beams.

With appropriate movements succession, and through limit switches, a rectangular movement cycle is obtained.

Walking beams move at the same time. A safety system, based on limit switches, stops movements of walking beams cycle when furnace is full of billets.

5) FURNACE TYPE CHOISE

We have described various type of furnaces with their characteristics. It is important to describe how choose correct type of plant.

It is clear that some furnace characteristics depend from technology evolution, so it is not logic to offer old type of plant. Other characteristics depend from type of products to be reheated

as billets or blooms/slabs. Surely final plant decision comes from an accurate selection job between customer requirements and technical/commercial possibility.

All furnace parameters are connected; a short variation of a single parameter can modify many other elements.

This situation is carefully evaluated during proposal process and again studied in details during furnace first project phase. More important parameters to be evaluated are:

- Charge product dimension
- Production in T/h
- Steel type
- Discharging temperature
- Specific consumption
- Fuel type
- Product quality
- Heating time
- Waste gases temperature

Solution chosen has to be technically and commercially the more convenient for final customer. Clearly furnace positioning on rolling mill layout has to be possible and customer availability has to be highly considered.

For this reason we retain important to remember that to longer furnace corresponds a bigger investment cost with a inferior specific consumption cost. Surely this solution is preferable but sometimes there are no available rolling mill spaces to insert furnace inside rolling mill bay. Once decided type of furnace, the main important plant characteristic is to decide a correct useful length. It is normal to utilize two different phases to arrive to a correct decision:

- Preliminary phase where, starting from data coming from customer, previous similar experience and layout space possibility, a first useful length is given to complete technical/commercial proposal
- Final phase where, through calculations coming from mathematical model, complete furnace characteristics are decided.

Main parameters to calculate useful length are:

- Type of reheating (unilateral, bilateral, mixture)
- Type of charging (slabs, billets, blooms, rounds, pipes)
- Steel analysis
- Type of furnace

Type of reheating is very important to determine useful furnace length. The possibility to reheat products from top and bottom side cuts time of permanence and consequently decreases the useful length necessary to obtain a required capacity.

Two important data have to be inserted on this calculation:

- Permanence time is the value to define, considering thickness of products to be reheated, necessary minutes to penetrate heat until steel heart. It depends from how many product

sides are invested from heat, a superior one in case of pusher type billets, 3 in case of walking hearth furnace to reach 4 sides for a walking beam plant. For this reason designer engineers with experience on reheating furnace has this specific time well clear in their archives.

- Permanence time is often translated in specific load which is the relation between required productivity and useful plant surface. This parameter defines the surface necessary to products for receiving relative supplied heat. If surface is not sufficient, heat cannot penetrate correctly inside product and, at discharging side, final heart temperature can be not acceptable from rolling mill. Specific correct load is the value to assure correct heat distribution inside products and relative heat has the necessary time to penetrate with uniformity inside materials. Also for this value, technical office has all basic data to be utilized.

Once decided correct furnace useful length relative project can start. Other details have to be considered to complete furnace theoretical model. It is necessary to determine in how many zones furnace can be divided and which influence has every single zone on total reheating, until discharging temperature.

More precisely, we have to decide, in function of type of furnace, kind of product and its analysis, which reheating curve will be the more appropriated. All furnaces are divided in reheating zones which have their own combustion area with temperature control.

Starting from charging side we have a preheating tunnel where normally are not applied burners. This zone is very important because products receive heat from waste gases coming from furnace burners area. Products are so gradually reheated and waste gases loose their higher temperature increasing furnace efficiency. Waste gas temperature at furnace uptake has to be acceptable for recuperator convection.

After the tunnel, burners area start. Preheating area is located to gradually transfer heat to the products while heating zone is the area where heat diffuses strongly until steel heart. Soaking zone equalizes product temperature. Normally, to give a dimension idea, zones are divided in this way:

- Preheating tunnel has abt. 30 – 35% furnace length
- Heating zone is a consequence of furnace dimensioning. We can have many heating zones, connected with furnace capacity.
- Soaking zone must have a length to guarantee a reheating time from 0,1 min/mm to 0,25 min/mm of charge thickness.

In case of long billets, i. e. 12 mt, soaking area is divided in two or more transversal zones to obtain different temperatures along billet length to compensate temperature loss during rolling mill work. Billet end in fact has to reach an higher value because, before entering on rolling mill, waits a superior time respect to billet head.

To understand better furnace zones division, it is important to have clear which product we have to charge. In case of billets with limited thickness, we can supply necessary heat using a predefined useful length. Heat penetration until product heart is obtained.

It could be dangerous if heat diffuses on product with too high speed. Bended billets with

overlapping problems on pusher type furnace are negative results of this situation. Billets distortion can happen with walking hearth furnace too.

For what concerns high thickness products as blooms and slabs, it is necessary to anticipate soaking zone in order heat can penetrate slowly inside steel. Discharging temperature with limited temperature difference between top/bottom surfaces is target to be followed. Modern supervision can assist the project with a great precision. For what concerns materials capacity to receive heat in function of this analysis, more important parameters are: emissivity and conductivity. In case of Stainless steel product, which rejects heat at lower temperature, penetration will be difficult. For this reason, it will be necessary more permanence along preheating tunnel.

Once furnace dimensions have been fixed, burners sizes are to be considered. Traditional long flame burners, normally dual fuel type, are still utilized in case of heavy fuel oil/diesel oil presence inside the rolling mill. Same burners can be useful in case of great burners capacity or in case of inferior walking beams furnace zone. If natural gas is available, radiant roof burners, placed at $1,2 \div 1,5$ mt interaxis distribute heat uniformly. Considering that heavy fuel oil is disappearing from industrial market, it is logic to imagine future plants with only radiant burners installed.

For upper zones of big walking beams furnaces certainly radiant burners represent the best solution. It is possible to reduce cost limiting radiant burners to soaking zones and foreseeing lateral burners for heating and preheating zones.

But in this case to interest all billet length to the flame and consequently achieve a good temperature uniformity it is important to maintain always the same flame length also when furnace reduces its productivity.

To obtain this, it is possible, without changing the value of the power of each zone, to switch part of the burners in order to get, for the remaining, the full power and consequently the required flame length.

On this case, piping cost is reduced but more important becomes supervision.

Same solution can be foreseen for bottom zones when frontal burners for soaking zones remain advisable.

6) FURNACE EFFICIENCY, PARAMETERS

Energy necessary to reheat products is beginning every year more expensive. For this reason all firms involved on this steel field dedicate their study to ameliorate furnace efficiency.

Sankey diagram resumes energy flows exchanged inside a plant where are present also ancillary elements, surely useful to recuperate energy, otherwise lost with waste gases or through cooling furnace part.

To ameliorate the efficiency we must concentrate our attention on these points:

1. Heat exchange increasing between furnace and products to be reheated

2. Reduction of temperature losses of furnace casing.

To satisfy first point the solution is to optimize furnace profile obtaining better technical results from combustion installation. It means to locate correctly burners and to improve automation. In this way it is easier to establish with accuracy heat necessary on every furnace area of the process.

To ameliorate second point we have to work on better insulating materials for what concerns furnace masonry and for furnace cooling part.

When furnace project has been realized in details, it is the time to concentrate our attention on furnace ancillary elements. Surely recuperator is the main product to be discussed. Furnace is projected to have waste gases in a 700 – 900°C range. Recuperator is placed on fume conduit to exchange cold air coming from combustion fan with hot fumes. Using natural gas, air preheater is normally installed in counter current obtaining hot air at max. 530°C value. Clearly furnace efficiency takes a positive input from this situation. One of the more important parameter, natural gas consumption, decreases in a proportional way.

Unfortunately, in case of heavy fuel oil/diesel oil fed, recuperator has to be placed on same fumes direction, with parallel flows, obtaining an inferior final result.

Recuperator technology depends from pipes quality steel present on market. For this reason these items are realized on a precise Europe zone where are also located pipe mills for this special product.

To protect modern air preheater, it is compelled to utilize protection fan that can blow fresh air in case waste gases temperature exceeds what accepted from recuperator materials.

It is possible also to have install recovery boiler to obtain hot water. Other application is to utilize waste gases present on furnace chimney to produce CO₂ to be utilized, once cleaned, for other production.

An important parameter that all furnace producers have to consider is the pollution coming from waste gases. In Europe and other zones worldwide, heavy fuel oil has

been placed out of industry market just to avoid polluting substances. Also using natural gas, to remain under fixed NO_x value decided from single countries, companies have to utilize burners of new generation. Burners projected twenty years ago cannot be utilized for new furnaces in construction. A continuous study is dedicated to ameliorate final pollution result.

7) FURNACE AND REFRACTORY LINING PRODUCERS

A great cooperation between furnace and masonry producers is the base to realize a correct plant. In the past, refractories were considered as materials to be installed inside metallic structures casing. Recently it became important to realize thermic masonry following schemes which keep in mind refractory thickness but also structure project. A continuous information change between furnace firm and masonry producer is necessary to have all data to be analyzed. In order to decide correct materials to be utilized it is important to consider external temperature

value we obtain in function of goods datasheets. This temperature is important because furnace operators have to work around plant but also because temperature

losses mean inferior furnace efficiency. All masonry producers with a long experience on this field have their own program to reach these results.

On modern program it is possible also to calculate “thermic bridges” coming from inox steel anchors of the lining obtaining a final results really close to the reality.

Another important value to be considered is the air speed externally respect to metallic structures. So much high will result this data, so low will result temperature value we are searching. Finally emission coefficient placed – range from 0,1 to 1, 0,6 the more used – will be controlled carefully. In parallel furnace firm has to communicate correct plant location with ambient external temperature. It is clear that a furnace located on cold region has a different reaction respect to a plant realized on tropical weather. Once calculation has been done correctly a great attention is dedicated to materials quality.

Refractory firms have so many different products with technical characteristics so close that this job can be realized only with their suggestions.

To take a correct decision all factors are analyzed. Normally in case of furnace to be realized far from project firm location, a great attention is given to the products to be found locally in order to avoid transport cost but also to ensure, for future maintenance, an easy purchasing. Globalization has assisted us on this matter because refractory main firms are present on all production area. They bought local firms or have realized joint ventures locally to have goods storage. For example insulating and refractory bricks, still used in great quantity on furnace lining, are easy to be found or produced everywhere, just to avoid shipping costs.

Castables and plastics, to preserve composition secrets, are normally realized on main refractory plants and moved to final location for mounting.

Resuming, if cooperation is positive, furnace project firm can obtain good plant performance and refractory firm can maintain final customer as positive reference.

In case of future maintenance, customer will be convinced to continue this cooperation.

NEW TECHNOLOGY in REHEAT FURNACE LINING

Ken WILLIAMS

Vesuvius TK Refrakter Sanayi

A traditional refractory lining consisting of brick and plastic required a complete revamp. In addition, the furnace used cast block in the hearth. Specifically, the user wanted to address three major goals:

1. Increase overall thermal efficiency with a state of the refractory lining.
2. Upgrade especially, the hearth refractory with a performing approach that is both safe and cost effective.
3. Fast installing for all furnace sections, quick and safe heating of furnace.

Reheat furnace lining were (are) commonly rammed since castable technology was not developed in past.

When workers use vibrating tools they exposure the vibrating.
This causes vibrating white finger problem in workers

WHAT IS THE VIBRATING WHITE FINGERS?

- VWF is the most common symptom of - *Hand Arm Vibration*
- VWF is known as ‘Dead Hand’ or ‘Dead Finger’
- It affects those who regularly use *High Vibration Equipment*
- Vibration damages Blood Vessels and Nerves
 - Reducing Blood Supply
 - Causing Permanent Loss of Feeling
 - Bones and Muscles may also become damaged
- It is estimated that 5 Million People in the UK are exposed to Hand Arm Vibration with some 2 Million being exposed at levels where there are clear risks of developing disease
 - Research has shown that 800,000 people in Britain have some symptoms of VWF and in 300,000 of these the symptoms are advanced (*potential claimants*)

According to HSE legislation in 2006 related to person who exposure to vibrating equipment, exposure time for ramming is now minutes in 8 hour shift.

Industry had to find innovative/alternative material/methods to install.

April 2, 2004

www.thisiscorusteel.com

Appeal court ruling could spark compensation claims from workers

Steel giant may face huge bill



COMPENSATION CLAIMS: Corus is braced for a glut of claims following the appeal court ruling in favour of four former workers in Wales.

COMPENSATION claims could be lodged by scores of current and former Corus employees in Scunthorpe, in the wake of a landmark court victory about an industrial illness known as vibration white finger (VWF).

At the Court of Appeal, Scunthorpe's main steel union the ISTC, successfully overturned a county judgement, involving three former Corus steelworkers at Llanwern in Wales.

Eddie Lynch, the ISTC assistant general secretary, said the victory opened up the potential for hundreds of other people who contracted VWF in similar circumstances to seek compensation.

The Court of Appeal found the

By Nick Cole

nick.cole@scunthorpeherald.co.uk

three Welsh ex-steelworkers, Ken Brown, Lloyd Grogan and Peter Tricky, who were employed 'wrecking' refractory material with jack-hammers, should not have been exposed to conditions which could cause VWF.

Solicitors for the trade union said Mr Brown, Mr Grogan and Mr Tricky worked long hours and were working overtime, so had very high levels of exposure to the vibrations causing by jack-hammering.

They insisted the employer should have ensured they had plenty of breaks and worked shorter shifts in order to protect their health.

Mr Lynch said: "The ISTC is de-

lighted we have won this case." He claimed the union's three members had "suffered terribly" because their employer did not protect them, even though they were aware of the risk of contracting VWF from excessive jack-hammering.

Mr Lynch said no sum of money would be able to compensate them for the daily pain they have had to endure as a result of their condition - but the amount of money they will be awarded might allow them to enjoy some respite.

"This legal victory sends a clear message to employers that if they expose their employees to VWF-risk, they will end up paying a heavy financial price," Mr Lynch warned.

"It also sends a message to British employees that if they want protection in the workplace or redress

for an injury caused at work, it need to join a union, like ISTC."

After the hearing, Ray Hill, chairman of the Scunthorpe Corus workers multi-union committee, agreed was a very important victory for ISTC which could lead to a flood of similar claims.

Mr Hill said he was involved in claims, mainly from contractees either still employed or former workers on the Scunthorpe site. Corus spokesman Craig Evi said later: "We take these matters very seriously and they are dealt with by our insurers."

"We have in place a routine screening programme for employees who might be affected by vibration white finger."

"Health and safety is always a number one priority."

NEW MATERIALS TECHNOLOGY

• Materials Development Driven By:

- ❑ Response for longer furnace campaigns (typically 2 years).
- ❑ Eliminating unplanned Furnace Down Time by installing more durable & Thermally efficient linings, reducing fuel consumption.
- ❑ Improvement of installation efficiency, fewer skilled operatives required.
- ❑ Reducing Installation Costs, more can be achieved in less time
- ❑ Health & Safety Issues (Vibration related)
- ❑ Reduce exposure to potential claims from employees.
- ❑ All of the above contribute to reducing the cost of steel produced, which is vital for customer competitiveness.
- ❑ An independent study at Corus Scunthorpe, concluded that annual savings of £1 Million pa. could be achieved by implementing the above at one single plant. (see press release)

Press Release

20 August 2004

For attention of newsdesks / business
and industry correspondents

Ref: PR33CA



metals industry
skills & performance

Ground-breaking business collaboration yields potential £1m *pa* at Corus Construction & Industrial

Corus Construction & Industrial in Scunthorpe is leading the way for the UK metals industry in pursuing the type of innovative business collaboration the government is keen for companies to adopt, to help gain the edge over overseas competition. A pilot programme, facilitated by MICE (Metals Industry Competitive Enterprise), the industry's central resource for process and supply chain improvement, and supported by Yorkshire Forward (RDA), has enabled Corus to 're-think' their contracting arrangements with key suppliers Vesuvius, resulting in a potential saving of £1m per year.

When Corus contracted with Vesuvius to supply the re-linings for the reheat furnaces in their Scunthorpe Plate Mill, they engaged MICE to help them establish a more long term, strategic supply chain partnership.

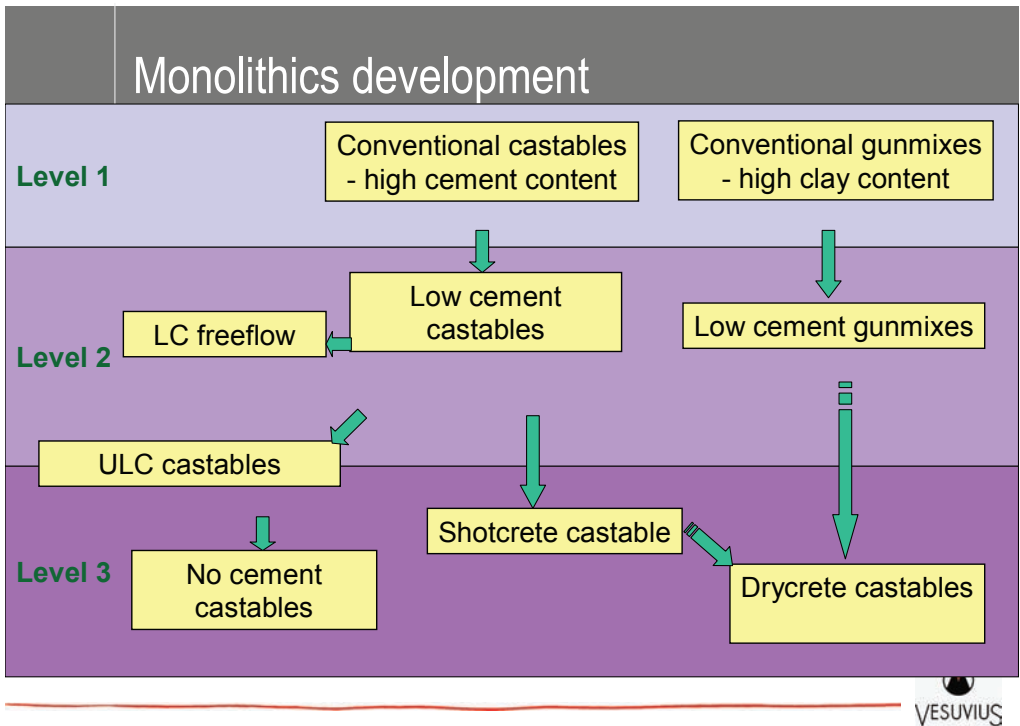
Their objective was to re-define the re-line contract from one of standard installation to one of full-life performance, and simultaneously tackle all the technological, operational and relationship issues that arise during the life-cycle of the re-linings.

The programme commenced in November 2003, and on completion in March 2004, savings of up to £270,000 per year had been identified from factors ranging from reduced refractory-caused breakdowns to reduced heat loss. On top of this, further planned improvements will bring £811,000 per year, through increased output.

Implementing all the changes will take four years, but Corus has already moved a significant way through its action plan and benefits are beginning to be realised.

Managing Director, Andrew Page comments: "This pilot proves that there are vastly significant gains to be made through supply chain thinking that no business could afford to ignore. Through the experience and expertise MICE brought to the project, we are now in a position to net savings of in excess of £1m each year within Corus' plate mill – a major benefit to us - and we recognise the potential to apply these principles throughout our supplier and customer relationships."

'Collaborate to Compete' was the headline message at Yorkshire Forward's 'High Performance Metals' Conference in June, at which Jacqui Smith, Minister for Industry, championed the cause to company directors and regional partners. Drawing on the recommendations of the Hatch Beddows report, commissioned by Yorkshire Forward, she stressed that the challenge for the metals industry in the Yorkshire & Humber, "is to compete not on cost, but on quality," which greater partnership allows.



TRIAD CEMENT FREE CASTABLES

The limitations that calcium aluminate cement brings to a refractory castable are well known. The refractory industry has spent the past twenty-five years developing low and extra low cement systems to minimize these problems. The low cement, low moisture technology has brought greatly improved physical properties to castables, but the result has been that they are more difficult to install and dry out. These challenges are much easier to control in a precast facility than at an end user's job site.

TRIAD cement free refractory system has been developed by Vesuvius to solve most of the installation problems experienced by refractory installers and end users.

TRIAD cement free products are unique castables that can be cast, pumped or shotcreted with no changes to the formulations.

The name TRIAD reflects the TRIPLE Advantage of its technology.

- No storage issues
- Ease of installation
- Accelerated dry out

The TRIAD advantages result from two unique technologies: the cement free bonding system and control of the pore size distribution in the installed refractory.

TRIAD ADVANTAGES

No-Cement

The trend in monolithic refractories has been to reduce the cement content in low and extra low cement castables. The No-Cement bonding system in TRIAD eliminates the lime (CaO) that fluxes castables at higher temperatures; the elimination of lime also makes TRIAD more resistant to corrosive environments such as chlorine and alkali attack

The chemistry of cement is also very complicated and difficult to control and many problems occur due to slight changes in cement properties. These usually impact the installation and setting characteristics of the castable; TRIAD No-Cement system eliminates these variables.

TRIAD products have a greater range of water tolerance than low cement castables and whilst the correct water content is important TRIAD has a wider range.

Installation Options

Mixing is carried out in similar mixers to conventional low cement castable

All TRIAD products can be vibration cast, pumped or shotcreted without any modification to the formulation

Excellent Shelf Life

The inventory problems associated with low cement castables are eliminated by the fact that the shelf life of TRIAD products exceeds one year.

Adherence to Old Refractory Materials

Excellent adherence is a function of the TRIAD bonding system. This feature facilitates the veneering and repairing of refractory structures without complete break out.

No Curing Time Required

With cement containing castables, it is necessary to allow enough time for the hydraulic reaction (reaction between the water and cement) to be completed before you can start the dry out cycle. This time is between 18 and 24 hours and is defined as the curing time. If heat is added before this reaction is complete, a significant reduction in physical properties can occur. Because TRIAD products are cement free, no curing time is required so as soon as the form is stripped or the wall shotcreted, the dry out cycle can begin immediately.

Suitable for Rapid Dry Out of Lining

The TRIAD technology facilitates rapid dry out in two ways:

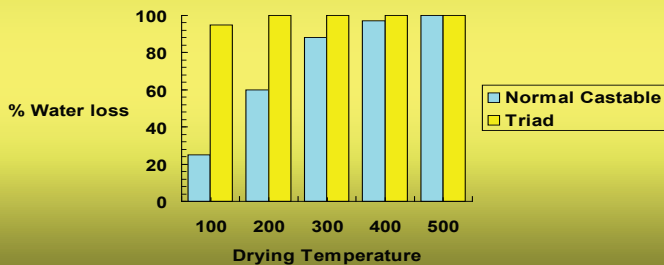
(1) Because there is no cement in the system it is not necessary to remove the water of hydration (chemically combined water) only the casting water needs to be evaporated from the material. The temperature required to do this is 110C versus <300C to remove the water of hydration in

a cement bonded castable therefore once the cold face has reached 110C the lining is free of moisture.

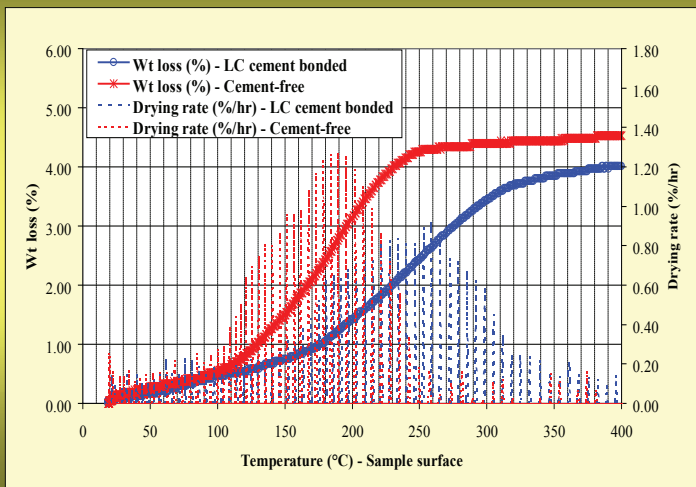
(2) TRIAD products are engineered to develop permeable ventilation channels while the material is setting. These channels (pores) allow for the rapid removal of water (steam) from the system but do not affect the refractory properties. The reason is that the average pore size diameter in TRIAD is designed to be small enough to prevent penetration of slag and metal at normal operating temperatures however the overall porosity of TRIAD products is similar to cement bonded refractories

The TRIAD technology has been utilized to develop a wide range of refractory products to meet many application requirements.

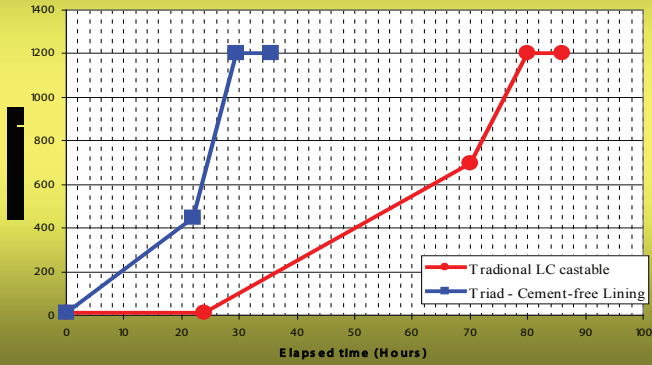
Water loss on drying of castables



Comparative de-watering profiles

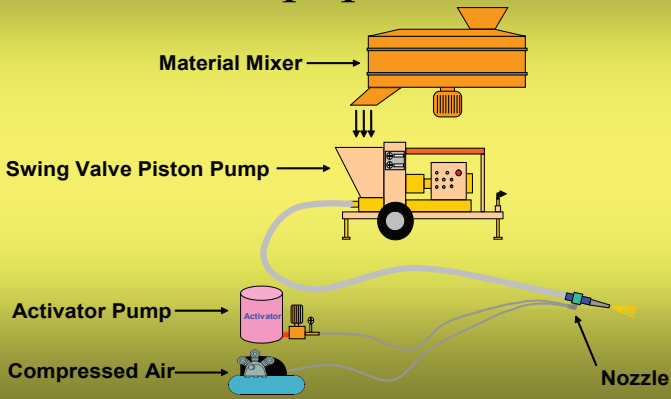


Comparative dry out profile (after setting)



**SHOTCRETE (SURSHOT) TECHNOLOGY:
PUMPING OF MATERIAL BY SPRAYING WITHOUT NEEDING FORMERS,**

SurShot System Equipment

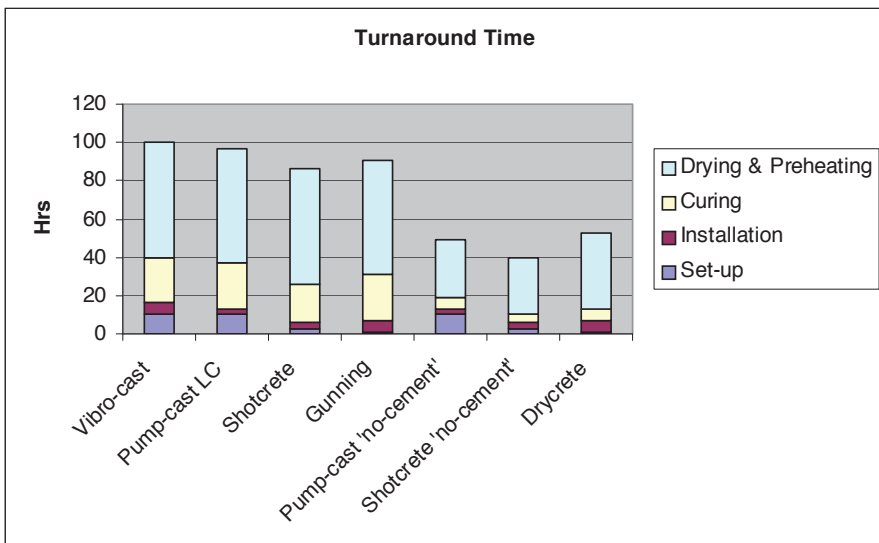
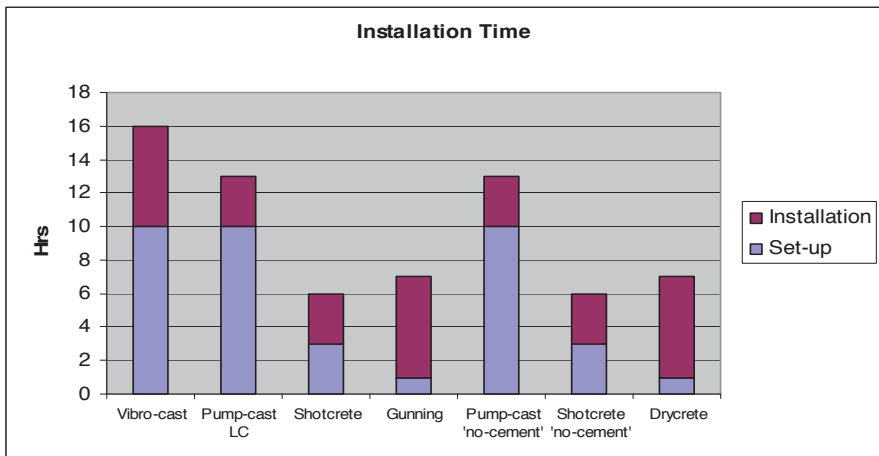


COMPARATIVE INSTALLATING TIMES:

Taking into account all the factors of:

- Material type
- Installation method
- Curing and dryout characteristics

a comparative picture of overall repair times can be determined .

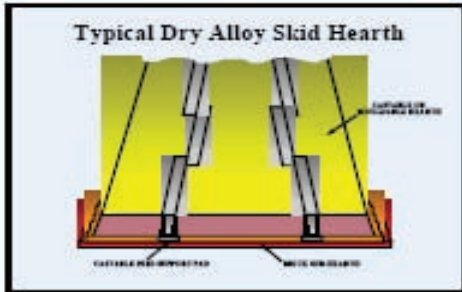


SUMMARY

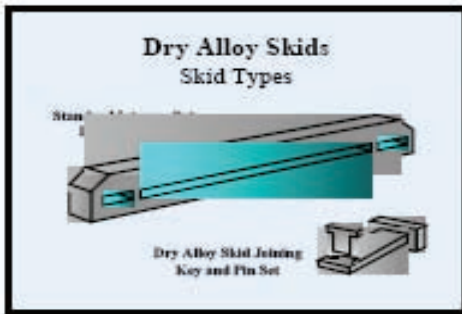
- New material technologies and installation methods offer potential time savings on maintenance turnarounds as a result of
 - Faster installation rates
 - Shorter curing times
 - Easier dryout profiles
- No cement castables offer extra insurance on dryout in difficult areas
- REHEAT furnaces and all Industries will benefit from maintenance cost savings and higher productivity.

OTHER TECHNOLOGIES FOR HEARTH OF REHEAT FURNACES:

DRY ALLOY SKID SYSTEM,



- For use in Pusher Furnace Hearths as alternative to Fusion Cast Blocks
- Manufactured from high temp, high wear resistant Nickel/Chrome steel alloy
- Reduce stock marking; Increases the hearth life; Reduce frictional drag



- Standard DAS for use in mid or intermediate positions
- DAS joined together by Key and Pin in same grade of steel alloy
- Slotted hole in DAS allows for expansile movement between the adjoining DAS
- Typical dimension 1800 mm length, 100 mm width, 150 mm depth



- Chamfered DAS for lead-on and lead-off of billets
- Typical life is 5 to 7 years. 13 year life has been achieved on Billet Furnace
- DAS system can be designed to suit any length and width of Billet, Bloom or Slab type Pusher Furnace Hearth

İNDÜKSİYON OCAKLARI VE TAŞIMA POTALARINDA KULLANILAN REFRAKTERLERİN UYGULAMA TEKNİKLERİ-PROBLEMLERİ-ÇÖZÜMLERİ VE İŞLETME ŞARTLARININ REFRAKTERE ETKİSİ

Şule GÜNER, Alpay ARSLANCAN, Nuri GİRİT
Refsan Refrakter Ltd. Şti.

1.GİRİŞ

İndüksiyon ocakları ve taşıma potalarında kullanılan refrakterler genel olarak gruplandırılırsa; Ocak alt ve üst betonları, ocak kapağı, ocak platformu betonları ve ön-yan korumaları, bobin sıvaları, ocak ağız ve yolluğu refrakterleri, ocak astarları ve tamir malzemeleri, taşıma potaları refrakterleridir. Bu bildirinin amacı; indüksiyon ocakları ve taşıma potalarında kullanılan çeşitli refrakterlerin işletme şartlarına göre avantaj ve dezavantajları, farklı işletmelerdeki uygulamaların refraktere olan etkileri ve uygulama sorunlarının çözümleri, yıllardır elde ettiğimiz tecrübelerimizi paylaşmaktır.

2.İNDÜKSİYON OCAKLARI REFRAKTERLERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. İndüksiyon Ocağı Alt Ve Üst Betonları

Ocak alt ve üst betonları imalatında genellikle yüksek alüminalı düşük çimentolu betonlar kullanılır. Bu betonlar, ocak imalatçı firmaları tarafından ocak konstrüksiyonuna göre dizayn edilirler. 4 parçalı, 2 parçalı ya da tek parça olabileceği gibi kasetli sistemlerde tek parça kasetin içine döküm yapılır. Büyük tonajlı ocaklarda ise parça sayısı daha da artabilir (20 ton, 25 ton, 33 ton, 50 ton gibi ocaklar da 7–8–9 parçalı gibi). Bu betonları sağlıklı bir şekilde imal etmek için kalıp düzgünlüğü, iyi bir refrakter mikseri, yeterli güçte vibrasyon ve dengeli ısı kürü gerekir. Ocak betonları imalatında çalışma yerindeki titreşimler, darbeler, ısı, metal dalmaları vb. etkenler göz önüne alındığında mukavemeti arttırmak için paslanmaz çelik teller kullanılır. Kullanılacak tel mutlaka indüksiyon akımı ile reaksiyona girmeyecek bir tel olmalıdır. Aksi takdirde indüksiyon akımı ile magnetik alan oluşturarak betonun sıcaklığını artırır. Bu da genellikle problemlere yol açabilir.

Bu problemlerin başlıcaları:

- Tellerin gereğinden fazla ısınıp soğumasından dolayı betonda çatlaklar oluşur.
- Bazı astarlarda sinter kalınlığının artmasına neden olur. Sakıncalı bir durumdur.
- Bobin iç suyu sıcaklıklarını etkileyebilir.

Ocak betonlarının ısı kürüne çok dikkat edilmelidir. Ayrıca montaj esnasında şöntler ve tijler ile genel konstrüksiyona uygun bir şekilde monte edilmelidir.

Genelde kullanıma bağlı olarak bu betonların ömürleri minimum 3, maksimum 10–15 sene arasında değişebilmektedir. Ocağın büyüklüğü ve hurda besleme sistemi gibi kullanım şartları ocak betonları performansına etki eden en büyük faktörlerdendir.

2.2. İndüksiyon Ocağı Kapakları

Ocak kapaklarında çeşitli refrakter malzemeler kullanılabilir.

Bunların başlıcaları şöyledir.

—İzole Ateş betonları

—Plastik Dövme refrakterler

İzole ateş betonları, ocak kapaklarında en çok tercih edilen refrakterlerdir. Hem izolasyon kabiliyeti olması hem de yoğunluğunun düşük olması nedeniyle kapak hafif olur ve zamanla kapağın sarkması önlenir.

Plastik dövme refrakterler ise uygulama kolaylığı açısından tercih edilebilir, fakat izole ateş betonuna göre kapak daha ağır olur.

2.3. İndüksiyon Ocağı Platform Betonları ve Ön-Yan Korumaları

Ocak üst platformlarında genellikle ateş betonu karakterli refrakterler tercih edilir. Bu bölgede darbe, sürtünme vb. fiziksel etkenlerin dışında az veya büyük miktarlarda metal sıçraması da yaşandığından, %40–60 arası alüminalı betonlar kullanılır. Platform üzerine paslanmaz ankrajlar konulabilir veya dökülecek betonun içine paslanmaz tel takviyesi yapılabilir.

Ocak ön korumalıkları günümüzde ocak imalatçıları tarafından yaygın olarak kalın sac levha ile yapılmaktadır. Bunun dışında ateş tuğlası ya da darbeye mukavim ateş betonu uygulamaları da mevcuttur. Bu bölgede karşılaşılan en büyük problem taşıma potalarının ocak ön korumalarına verdiği zarar ve metal sıçramalarıdır. Birçok işletmede bu bölge sürekli deforme olur. Ocak ön korumalarında, darbeye mukavim ateş betonu uygulamaları ile maksimum performansı elde etmek mümkündür. Aynı malzeme ocak yan korumalarında ve üst platformlarında da güvenle kullanılabilir.

2.4. İndüksiyon Ocağı Bobin Sıvaları

İndüksiyon ocaklarında bobin sıvası hayati öneme sahiptir. Bu bölgede genellikle, yüksek alüminalı, ince tane boyutlu özel ateş betonları kullanılır. Çin, Hindistan gibi ülkelerdeki ocak üreticileri çoğu zaman amyant bez kullanırlar ama bunun sağlıklı olduğu söylenemez. Çünkü bu tür bezler genellikle düşük ısılara mukavimdir dolayısı ile yüksek ısılardaki metal ile karşılaştığında hiçbir mukavemet gösteremezler. Metal ile bobinin buluşması kaçınılmaz olur. Özellikle büyük tonajlı ocaklarda bobin araları geniş olduğundan bu bezler ocak dövümü sırasında astar ile birlikte bobin aralarına girer. Astarın bobinlerin arasına girmesi, hem dövme ve sökümdede, hem de üretim esnasında astarın esnemesi ile bobinlerin deforme olmasına neden olur.

Bobin sıvası uygulamaları 2 şekilde yapılabilir. Komple ocak sıfırdan yapılacaksa ya dökme olarak ya da sıvama olarak yapılabilir. Genel olarak yaygın uygulama sıvama şeklindedir ancak dökme olarak uygulamak daha sağlıklıdır.

Bobin sıvasını dökme olarak uygulamanın avantajları:

— Şablon ile dökme yapıldığı zaman malzeme yoğunluğu sıvamaya oranla daha fazla

olacağından daha mukavemetli bir yapı elde edilir. Böylece uzun süreli tamir gerektirmeyen bir performans elde edilir.

— Yüzey çok düzgün olacağından mikanit ile bobin sıva arasında hiç boşluk kalmaz ve astarın mikanit üstünde çok rahat çalışabilmesini sağlar.

Dökme yapmak için 2–3 mm kalınlığında bir şablon ve iyi bir mikserle ihtiyaç vardır.

Çıplak bobinlerin aralıkları arka taraftan sıvama şeklinde bobin sıvası ile kapatılır. Bu şekilde kurutmaya bırakılır. Malzemenin priz alma süresine göre bekleme yapılır.

İşletmenin ocağı bir an önce devreye alabilmesi için tamir uygulamalarında bobin sıvasının daha çabuk priz alıp donması istenir.

Sıvama sisteminin ise normal duvar sıvasından bir farkı yoktur.

Bobin sıvaların kurutmasını sağlıklı bir şekilde yapmak için tabana 3 adet tuğla veya benzeri şeyler konduktan sonra bunların üstüne ocak şablonu merkezlenerek indirilir. Daha sonra ocak minimum güçte çalıştırılır ve belli bir kür diyagramı uygulanarak bu şekilde kurutulabilir. Bunun dışında ocak imalatçılarınca işletmeler için farklı kurutma sistemleri de mevcuttur. Ocak boyu kadar ark yapmayacak malzemeden yuvarlak bir konstrüksiyon üzerine rezistans telleri sarılarak homojen bir kurutma düzeneği yapılabilir. Ocak bobin sıvaları çok uzun yıllar dayanabilir ancak zaman zaman yaşanan metal dalmaları ve ocak sökümü sırasındaki uygulamalar bobin sıvasına büyük zarar verir. Sürekli yapılan tamirler ile yüzey düzgünlüğü kaybolabilir, engebeli bir yüzey oluşabilir. Bu yüzden işletmelere tavsiyemiz, hem ocağın sağlığı hem de güvenlik açısından maksimum 5–6 senede bir bobin sıvalarını yenilemeleridir.

2.5. İndüksiyon Ocak Ağız ve Yolluğu Refrakterleri

İşletmelerde ocak ağızları ve yolluklarında yaygın olarak astar malzemeleri camsuyu ile karıştırılarak yapılmaktadır. Bu yanlış uygulama neticesinde ocak ağızlarında metal dalmaları sık olarak yaşanır.

Ocak ağızları;

—Astar malzemesi ile yapılmaz

Ağız malzemesi olarak astar malzemesi kullanıldığında; hangi astar ile yapılırsa yapılsın, bu bölgede astar için gerekli sinter derecelerine hiçbir zaman ulaşamayacağı için, sinter olmamış bir malzeme ile çalışılır ki bu da çok kısa ömürlü olur. Sürekli tamir gerektirir.

— Camsuyu kullanılarak yapılmaz

Bağlayıcı olarak camsuyu kullanıldığında, camsuyu sıcaklığı görünce malzemenin üstüne doğru çıkar alttaki malzemeler olduğu gibi kuru kalır ve sadece üst tabakada sert bir katman oluştursa da mukavemetsiz olduğundan bara ya da hurda darbeleriyle hasar görenek dağılır ve sürekli tamir gerektirir.

— Ocak soğukken yapılmaz

Ocak ağızları ya sintere başlarken ya da sinter esnasında yapılmalıdır. Ocak soğukken uygulanan ağız malzemelerinin nemi aşağıya doğru süzülerek astara geçer. Astarı sertleştirir ve ağız malzemesi ile astarın ayrılmasına neden olur. Bu ayrışmadan dolayı sıvı metal dalmaları

yaşanır. Ocak sıcakken yapılan ağız uygulamalarında yukarıda anlatılan sorunlar yaşanmaz. Bu bölgelerde performanslı olarak kullanılabilecek malzemeler plastik dövme refrakterlerdir. Bunun haricinde beton uygulamaları da yapılabilir fakat plastik dövme oranla uygulama problemlerinden dolayı performans kaybına uğrayabilir. Ayrıca pik-sfero dökme ocaklarda astarın kuvars yapısından kaynaklanan genleşmelerden dolayı beton uygulamalarında problem yaşanır.

Her iki uygulamada da ocak astar ile ağız malzemesi birbirine çok iyi kaynaştırılmalıdır. Ocak astarı son dövüm noktasında yüzeyi pürüzlendirilerek ağız malzemesi ile kaynaşması sağlanır. Ağız malzemesi uygulaması yapıldıktan sonra yüzeyinde rutubetin kolay atılabilmesi için ve çatlamaları engellemek için belli aralıklarla ince şişlerle delikler açılmalıdır.

Büyük ocaklarda plastik dövme refrakter uygulamaları pnömatik havalı dövme tokmakları ile yapıldığında hem çabuk hem daha sağlıklı sonuçlar alınır. Plastik malzemeler diğer malzemelere oranla düşük sıcaklıklarda bağ kurarak sinterleşirler. Yüksek ısılara ve darbelere mukavimdirler. Ocak döküm ağızında en sık yapılan hatalı uygulama, astar malzemesinin seviyesinin iyi ayarlanamaması ve kat yapılmasıdır. Burada astar malzemesi yukarı doğru kavisli olmalı hatta ocak yolluğuna da ince bir tabaka halinde astar atılmalıdır. Bu formda yapılan ağız uygulamalarında ağız yolluğu ve çevresindeki metal dalmaları sırasında ocağın hasar görmesi engellenir.

2.6. Ocak Astarları ve Tamir Malzemeleri

İndüksiyon ocaklarında astarlar döküm çeşitlerine göre kullanılırlar. Döküm çeşidine göre uygun olarak kullanılan başlıca astarlar şunlardır.

- Nötr astarlar: Çelik ve çelik alaşımları
 - Alumina spinel astarlar
 - Magnezit spinel astarlar
- Asidik astarlar: Sfero, Pik, Bakır, Bronz, Pirinç vb.
- Bazik astarlar: Çelik ve çelik alaşımları

2.6.1. Nötr Astarlar: Çelik ve Çelik Alaşımları

2.6.1.1. Alumina Spinel Astarlar

Alumina spinel esaslı malzemelerdir. Alumina spinel malzemelerin ergime sıcaklığı yaklaşık 1930-2135°C'dir. Bu nedenle nötr astarlar yüksek sıcaklıklarda rahatlıkla kullanılabilirlerdir. Alumina spinel hammaddeleri ön sinterleşmeden geçirildiği için indüksiyon ocaklarında kullanımları sırasında asidik astarlar gibi herhangi bir genleşmeye uğramazlar. Nötr astarların termal şok dayanımları bazik astarlar gibi düşük değildir. Termal şok dirençleri ve cüruf ataklarına dayanımları çok yüksektir. Bazik curuf ataklarına dayanımları çok yüksek olduğu için de ocak içinde daralmalara ve curuf aşındırmalarına maruz kalmazlar ve temiz metal elde edilmesini sağlarlar. Bu nedenle özellikle çelik döküm indüksiyon ocakları için ideal malzemelerdir. Nötr astarlar alaşımlı çeliklerde de başarıyla kullanılmaktadır.

2.6.1.2. Manyezit Spinel Astarlar

Manyezit spinel esaslı malzemelerdir. Manganlı çelik dökümler için ideal nötr astar

malzemeleridir. Manganlı çeliklerin cüruf karakterlerine uygun olduğundan temiz metal elde edilmesini sağlar ve yüksek performans gösterirler.

Nötr astar malzemeleri diğer astar malzemelerine göre daha pahalı olmalarına rağmen performanslarının çok yüksek olması nedeniyle çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Çelik-pik-sfero-alüminyum, bakır ve alaşımları vb. gibi karışık döküm yapan işletmelerde çelik ve demir dışı metallerin ergitilmesinde de performanslı bir şekilde kullanılır.

Performansının yüksek olması, temiz metal elde edilmesi, curuf ve eriyik metale dayanımları, termal şok dirençlerinin yüksek olması, işçilik ve zamandan tasarruf sağlaması, emniyetli bir şekilde kullanılması nedeniyle çelik ergitilmesinde refrakter maliyetlerini düşüren astar malzemesidir.

Ne yazık ki; işletme şartları günümüzde çok değişken olduğundan, nötr astarların gerçek performansları kullanıcı tarafından zaman içinde anlaşılabilir. Nötr astarların döküm sayıları birçok parametreye bağlı olarak (tamirsiz) 60 döküm ile 140 (sadece çelik) döküm arası değişmektedir. Bu sayılar sıva tamirleri ya da şablon atma dediğimiz tamir ile daha yukarılara çıkarılabilir (150–200 döküm arası). İndüksiyon ocağı ile üretim yapan çelikhaneler için bu rakamları elde etmek mümkün değildir. Çünkü çelikhaneler için üretilmiş ocakların konstrüksiyonları astarları için en büyük handikaptır. Bu yüzden çelikhanelerde kullanılan nötr astarlar (20–30 tonluk ocaklarda) maksimum 30–60 döküm sayısı elde edebilirler.

2.6.2. Asidik Astarlar: Sfero, Pik, Bakır, Bronz, Pirinç

Silika bazlı olup minimum %98.00 kuvars veya kuvarsit ihtiva eden borik asit veya boron oksit ilavesiyle önce kimyasal sonra seramik bağ kurarak sertleşen astar malzemesidir. Saf kuvars yaklaşık 1700°C de eriyerek sıvılaşır. Asidik astarlarda kullanılan kuvars saf olmadığından ve düşük sıcaklık bağlayıcısı ile birlikte kullanıldığı için erime derecesi daha düşük olur. Erime derecesinin daha düşük veya daha yüksek olması kullanılan bağlayıcının miktarıyla alakalıdır. Kuvars, kristal yapı olarak bazı sıcaklıklarda dönüşümlere uğrar. İlk dönüşüm 575°C de beta kuvarstan alfa kuvarsa reversible, 870°C de alfa kuvarstan alfa tridymit e, 1250°C de alfa kuvars alfa kristobalit e dönüşür. 1400°C de de son dönüşüm meydana gelir ve kararlı hale geçer. Bu sıcaklıklara kadar indüksiyon ocağında kullanılan asidik astar genleşme yaparak yükselir, ayrıca bu fazlar arasında termal genleşme farkı olduğu için ocak astarını sinterlenmesi esnasında dönüşüm sıcaklıklarına yaklaşıldığında sinterleme hızı düşürülmeli ve beklenmelidir, aksi takdirde kılcal çatlaklar meydana gelebilir.

Asidik astarlar pik ve sfero dökümlerinde kullanılmaktadır. Çelik dökümünde kullanılması astarın ergime noktasının düşük olması nedeniyle sağlıklı değildir. Bu nedenle çelik dökümünde asidik astarlar düşük performans gösterirler. Ayrıca çelik dökümünde bazik karakterli curuf meydana gelmesi ve astarın asidik karakterli olmasından aşındırmalar çok yüksek olmaktadır. Pik ve sfero curufu asidik karakterde olduğu için bu tür metal eriyiklerine dayanımları yüksektir.

2.6.3. Bazik Astarlar: Çelik ve Çelik Alaşımları

Magnezyum esaslı astarlardır. Saf magnezyum oksidin erime noktası 2800°C dir. Yüksek sıcaklıklarda rahatlıkla kullanılabilir. Bu nedenle çelik ergitmelerinde tercih edilmektedir. Ayrıca bazik karakterli olduğu için bazik curuflara karşı dayanımları da yüksektir. Bu tür malzemelerin

en büyük dezavantajları termal şok dirençlerinin çok düşük olması ve genişerek astarın arkasının boşalmasıdır. Manyezit astarlar kontinu (sürekli) çalışan indüksiyon ocakları için ideal malzemedir. Tek vardiya usulü çalışan ocaklarda ısıtma ve soğutmalardan dolayı ocak astarı çatlamakta ve metal astarın içine sızmaktadır. Bazik astarlarla çalışmak bu yüzden çok dikkat gerektirir.

2.7. Genel Bilgiler

Astar seçiminde refrakter üreticileri işletme içi şartları çok iyi analiz edip buna göre seçimler yapmalıdır ve uygulamalarda mümkün olduğu derecede müşterinin yanında olmalıdırlar. Refrakter malzemelerin özellikleri kullanım şartları hakkında gerekli teknik desteği vermelidirler. Aksi takdirde müşteri gerekli teknik desteği alamadığı için kullandığı refrakterlerin kalitesi çok yüksek olmasına rağmen performansları ideal seviyelere ulaşamaz ve müşteri memnuniyeti sağlanamaz. Bu nedenle çoğu zaman ilk bakışta aynı işleri aynı şartlarda aynı refrakterler ile çalışan işletmelerde refrakter uygulamalarında çok farklı sonuçlar çıktığını görmek mümkündür. Enerji, zaman, işgücü, refrakter uygulama becerisi, hurda kalitesi, döküm niteliği vb. parametreler göz önüne alındığında çeşitli ülkelerde yaygın farklı uygulamalar bulunduğunu söylemek mümkündür. Örneğin Türkiye de çelik dökümlerde 2000 li yılların başlarında bazik astarlar terk edilerek nötr spinel astarlar yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Çin, Hindistan gibi ülkelerde ise hala nötr astar uygulamaları yukarıda saydığımız parametreler yüzünden yaygın kullanım alanı bulamamıştır. Bu ülkelerde hala yoğun olarak asidik karakterli astarlar performanssız olarak kullanılmaktadır.

Dünyada çelikhanelere, son 3–4 yıldan beri dökümcüler için yüksek, çelikhaneçiler için ise düşük tonaj sayılan 20–30 tonluk genellikle Hindistan ve Çin firmalarının ucuz imalatları olan indüksiyon ocakları yoğun olarak girmeye başlamıştır. Ark ocaklarına göre ilk yatırım maliyetlerinin çok daha ucuz olması, yatırım geri ödeme süresinin demir fiyatlarının en yüksek noktada olduğu zaman çok kısa olması çelikhane yatırımcılarımızı cezp etmiştir. Bunun sonucunda Türkiye de şimdilik 3 adet firmamız halen 25 tonluk 2 şer adet indüksiyon ocağı ile 1 firmamızda 3 adet 20 tonluk indüksiyon ocağı ile çalışmaktadırlar. Dökümhane mantığı ile çelikhane mantığı birbirinden çok ayrı şeyler olduğundan ilk başlarda çok sıkıntı yaşayacakları aşikârdı. Nitekim bu ocakların astar seçimleri ilk başlarda klasik şartlara göre oluşmamıştır. Daha sonraları nötr astarların performansları, ürün kalitesine olan minimum etkileri, işletme üretim duruşlarını minimuma indirmesi, maliyetleri ve güvenli çalışması göz önüne alındığında nötr astarlar kullanılmaya başlanmıştır. Ancak bu durum 24 saat çalışma üzerinden geçerlidir. Demir fiyatlarındaki değişkenlik ve hala tam olarak geçmeyen krizin etkileri neticesinde tek vardiya çalışıldığından bazı işletmeciler mecburen asidik astar kullanmak zorunda da kalmışlardır.

3. İNDÜKSİYON OCAKLARINDA ASTAR UYGULAMALARI VE SİNER

3.1. İndüksiyon Ocaklarında Astar Uygulamaları

İndüksiyon ocaklarında kullanılan astar ne tür olursa olsun önce temizliğe önem verilmelidir. Astar malzemeleri torbalarından çıkarıldığında temiz bir kabin içinde karıştırıldıktan sonra ocağa yerleştirilmelidir. Çünkü nakliye esnasında astar segregasyona (ayırışma) uğrayabilir. Ocağa dövülecek astar malzemesini ocağa yerleştirme sırasında bu segregasyonu (ayırışma) engelleyecek şekilde astarlama işlemi yapılmalıdır.

Ocakta kullanılacak şablonda çok önemlidir. Asidik astarlar için ince ve delikli şablonlar

kullanılabilirken nötr ve bazik astarlarda daha kalın (en az 6mm et kalınlığında) ve deliksiz şablon kullanılmalıdır. Nötr astarların bağlayıcıları bünyelerinde kristal suyu ihtiva etmediğinden rutubetin atılması için şablonu delikli yapmaya gerek yoktur. Şablon kalınlığı ocak büyüklüğüne göre de değişken olmalıdır. Ocak tonajı arttıkça şablon kalınlığı da artmalıdır. Şablonun et kalınlığının fazla olmasının faydası: Nötr ve bazik astar malzemeler yüksek sıcaklıklarda sinterleşme yaparlar. Et kalınlığı ince olan şablonlar düşük sıcaklıklarda deforme olduğundan daha astar sinterleşmesini tamamlamamışken deforme olan şablonla birlikte ocağın içine doğru hareket eder. Böylece astarın arka kısmında boşlukların kalmasına sebep olur. Ayrıca daha sinterleşmesini tamamlamamış astarın yüzeyi ocağa atılan metal parçaları ile zedelenecektir. Bu nedenle şablonun et kalınlığını fazla tutmak, şablonun daha geç ergimesine ve neticede deforme olmasına engel olacaktır.

Kullanılan şablonun kaynak yerleri çok iyi taşlanmalıdır. Şablonun yüzeyi çok temiz olmalıdır. Paslı, yağlı, hurda sacdan yapılmamalıdır. Mümkünse kumlanmalıdır. Şablon ölçüleri mümkün olduğu kadar ocağın konstrüksiyonuna uygun ve ölçüsünden farklı olmamalıdır.

Şablon ocağa yerleştirilirken düzgün bir şekilde merkezlenmesi yapılmalı, astar kalınlığı ocağın her yerinde aynı olmalıdır. Altı konik şablonlarda astar dövülmesine çok dikkat edilmelidir. Özellikle bu bölgelerde aşınmalar ve metal sızmaları fazla olmaktadır. Konik kısımlarda elle dövme yapılıyorsa dik bara yerine koniğe paralel eğik baralar ve şişler kullanılmalıdır. Bu bölgenin iyi sıkışmasına azami dikkat sarf edilmelidir.

Yukarıda bahsedilen hatalı şablon uygulamalarından dolayı astarların arkasında boşalmalar yaşandığında bazı firmalarca yanlış bilgilendirmelerden kaynaklı yapılan şişleme işlemi çok sakıncalıdır. Ocak astarına daha sonra yapılan şişleme gibi müdahaleler astara zarar verdiği gibi ocak bobin sıvasına ve hatta bobinlerine de zarar verir. Böyle bir uygulama son derece sakıncalıdır. Nötr astarların malzemeleri ön sinterlemeden geçtiği için genişleme veya küçülme yapmadığından iyi bir dövme işlemi ve kalın şablon kullanımı sağlandığı takdirde astar boşalma yapmayacaktır. İndüksiyon ocaklarında bobin sıva ile astar arasında hem kayganlığı sağlamak hem de astar sökümünü kolaylaştırmak için mikanit kullanılır. Mikanit kalınlıkları ocak büyüklüklerine göre değişir. 0,4mm paper şeklinde olanlar yaygın bir şekilde kullanılır. Farklı çeşitleri de mevcuttur. Mikanit bir nevi astarın amortisörü gibidir. Ocak dövümüne başlarken ilk önce tabana ve yan duvarlara mikanit yerleştirilir. Topraklama telleri ayarlanır.

Ocak dövümü 2 şekilde yapılır. Elle dövme ve havalı ya da elektrikli vibratörler ile dövme.

-Elle ocak dövümü: Astarın dövülmesi elle yapılıyorsa ocak tabanında çok rijit bir sıkıştırma yapılmalıdır. Önce, uçları sivri şişlerle sıkıştırıldıktan sonra tokmakla dövülerek iyi bir sıkışma sağlanmalıdır. Tabakalaşma yapmaması için dövülmüş yüzey pürüzlendirilmeli, ikinci kademe ile ilk kademeden birbirlerine iyice kenetlenmesi sağlanmalıdır. Tabanın normal yüksekliğinden biraz daha yüksek dövüldükten sonra üst kısımdaki nispeten gevşek tabaka kazınıp yüzey düzeltilerek olması gereken seviyeye getirilmelidir. Şablon tabana tam olarak oturtulmalı, ocağın her tarafından aynı et kalınlığı sağlanacak şekilde merkezlenerek ocağın içine yerleştirilmelidir. Eşit ölçülerde hazırlanmış mastar parçaları şablonla ocak duvarı arasına yerleştirilip şablon sabitlenebilir.

Astar malzemesi ocağın yan duvarları dövülürken eşit şekilde verilmeli, astarı çok yüksekte dökersek segregasyona (malzeme ayrışmasına) neden olunmamalıdır. Yukarıda bahsedildiği gibi

şablonun konik olan kısmında sıkışmanın iyi olması için eğik bara kullanılmalıdır. Yan duvarlar önce şişlenerek sonrada tokmakla dövülerek sıkıştırılır. Şişleme bütün yüzeylerde eşit olarak yapılmalıdır. Ocağın büyüklüğüne göre en az 2 kişi ile ocak etrafında dönerek dövme işlemi yapılmalıdır. Böylece ocağın homojen olarak dövülmesi sağlanır. İlk parti dövme yapıldıktan sonra tabakalaşma yapmaması için sıkıştırılmış yüzey şişlerle gevşetilir pürüzlendirilmelidir. Her tabaka kalınlığı 8-10cm olmalıdır. Bu kalınlık mevcut şiş boyları ve kalınlıkları ile de alakalıdır. El ile ocak dövümlerinde çalışanların ayakkabıları temiz olmalı, cepli iş elbiseleri kullanmamalıdır. Yan yana çalışan ocaklardan birinde döküm ya da hurda şarjı yapılırken diğer ocak dövülecekse mutlak surette bu ocağın diğer taraftaki ocaktan astar içine sıçrayacak metallere ve ortam tozundan korunmalıdır.

Ocakta kullanılan astar malzemesi ne olursa olsun, kullanılan miktar her seferinde kontrol edilmelidir. Böylece en yoğun sıkışma şekli tespit edilebilir. Her ocak dövülmesinde kullanılan astar malzemesi tartılmalıdır ki en yoğun sıkışma tespit edilen ocakta kullanılan miktar daha sonraki ocakta kullanılacak astarlar için temel olmalıdır. Örneğin 1 tonluk ocakta en yoğun sıkışma temin edilen miktar 550kg ise, daha sonraki ocak dövümlerinde daha az olmamalıdır. Eğer daha az miktar kullanılırsa dövmenin iyi yapılamadığı ve astarın gevşek kaldığı düşünülmelidir.

Astar malzemesi ocak ağızından 4-5cm aşağıya kadar dövülür. Daha sonra ocak sinterine başlanır ve ortalama 700-800°C ye geldiğinde ocak ağızı plastik dövme ya da yüksek alüminalı ateş betonu ile yapılmalıdır. Ocak 700-800°C olduğundan rutubetini kolayca yukarıya doğru verir ve bu arada ağız malzemesi sertleşir. Böylece astar malzemesi rutubet almamış olur. Ocak ağız malzemesine sudan başka herhangi bir bağlayıcı koyulmamalıdır. Özellikle cam suyu kesinlikle kullanılmamalıdır. Camsuyu ocak ağız malzemesinin özelliklerini bozar ve performans düşüklüğüne yol açar.

-Vibratör ile ocak dövümü: 2 pistonludan başlayarak 5 pistonluya kadar 360 derece dönerek şablonun içine vuran havalı vibratörler ve bunun yanında sabit 4 kollu tahtalar ile şablona sabitlenerek kullanılan standart vibratörler de yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Bunlardan hariç elektrikli vibratörlerde mevcuttur. Bunların arasında en ideal dövme sistemi havalı, pistonlu ve kendi eksenini etrafında dönerdir. Çünkü istediğiniz gibi kontrol edebilirsiniz. En yaygın olanı da bu sistemdir.

Sabit 4 kollu sistemde şablon ölçülerinin kaçık olmasından ya da ayakların tahtalara eşit basmamasından kaynaklanan sorunlardan ötürü homojen bir dövme sağlanamaz. Ayrıca ocak büyüklüğüne göre bu vibratörün gücü de arttırılmalıdır. Bu sistemin standart vibrasyonu ile maksimum 3 tonluk ocak dövülebilir.

Havalı, pistonlu, 360 derece dönebilen vibratör sistemlerinde ocak dövümünün ayrıntıları şöyledir:

Taban dövme vibrasyonu kullanılmadan önce tabanı kaç cm. kalınlığında yapmak istiyorsak bundan 2 ya da 3cm daha fazla astar atılmalıdır. Tabana atılan astar 5 ya da 10 dakika boşluğunun alınması ve homojen dağılım için şişlenmelidir. Bu şişleme kesinlikle sıkıştırma amaçlı olmamalıdır. Şişlemeden sonra taban tamamen düzlenmeli hiçbir şiş izi kalmamalıdır. Taban vibrasyonu konulmadan önce tabanın ortası hafif tepe olacak şekilde biçimlendirilmelidir. Daha sonra içi dolu çember ve ortasında vibrasyon motoru bulunan taban dövme aparatı

merkezlenerek yerleştirilmelidir.

Taban dövme vibrasyonun çapı yan duvar astar kalınlığının yarısını geçecek şekilde olmalıdır. Yani astar kalınlığımız 8cm ise ocak çapı ile vibrasyon taban aparatının çapı arasında toplamda 8cm fark olmalıdır, ocak çapı 60cm ise taban aparat çapı 52cm olmalıdır. Vibrasyon taban aparatı 5–6 bar arası ile çalıştırılmalıdır Gelen hava basıncı, basınç göstergesinden kontrol edilmelidir. Aparatın sağa sola kayarak vibrasyon ile bobin sıvaya zarar vermesini engellemek için 4 adet eşit boyda kauçuk hortum ya da lastik parçaları temizlenerek karşılıklı olacak şekilde ocak duvarı ile vibrasyon tablasının arasına konur ancak sıkıştırılmaz; vibratör tablasının hareket edebilmesi lazımdır. 5–6 bar arası basınçta 15 dk dövüm yeterli olacaktır. Dövüm bittikten sonra tabanda ayrıışmış olan astar sert tabakaya ulaşana kadar 1-2cm kazınır.

Taban teraziye alınır. Bu yüzden baştan astar atarken 2-3cm fazla atılmalıdır. Bu esnada astarın içine gömülmüş olan topraklama telleri de ayarlanmalıdır. Taban dövümü bittikten sonra şablon yerleştirilir. Astar malzemesi 10-15cm doldurularak şişlenir. Ocak tamamen dolana kadar bu işleme devam edilir. Buradaki şişleme işlemi astarı yerleştirme amaçlıdır.

Astar doldurma işlemi bittikten sonra 2–3 ya da 5 kollu vibratör merkezlenerek tabana kadar indirilir. Kollar aynı zamanda sürgülü olduğundan istenilen şablon çapına göre ayarlanabilir ve sabitlenebilir.

Vibratör tabana indirildikten sonra hafifçe boşluğu alınarak vinç ya da caraskal ile kaldırılıp çalıştırılabilir. Gelen hava basıncı, astar kalınlığı, şablon boyu vibratörün hangi seviyede ne kadar süre dövmesi gerektiğinin baş belirleyicisi olacaktır. 1 tonluk ocak için dövüm süreleri (nötr astar için) aşağıdaki gibidir. Asidik astarda bu süreler daha azdır.

Taban Vibrasyonu 5–6 barda 15 dk. (min)

Yan duvar dövme konik kısımda 5–6 barda 5 dk. (min) dır. Daha sonrasında

10cm yükseltilecek 5–6 barda 4 dk. (min)

10cm yükseltilecek 5–6 barda 3 dk. (min)

10cm yükseltilecek 5–6 barda 2 dk. (min)

10cm yükseltilecek 5–6 barda 2 dk. (min)

10cm yükseltilecek 5–6 barda 1 dk. (min)

Vibrasyon esnasında astar sıkışarak yerleşeceğinden üst taraftan astar ilavesi gerekir. Bu ilaveler yapılırken mutlaka astar şişlenerek gevşetilmelidir. Vibratör çalışırken astar ilavesi kesinlikle yapılmamalıdır.

Dikkat edilirse vibrasyon cihazı 10cm yükseltilirken dövüm dakikaları azalmaktadır. Vibratör yukarı doğru çıkarken astar baskısı azalacağından dövüm dakikalarını da azaltmak gerekir. Son astar seviyesine 20-25cm kala dövme işlemini bitirmek gerekir. Son seviyelerde ayrışma fazla olacağından çok dövmek iyi değildir. Vibratörün oluşturduğu segregasyon en üst bölgelerde göz ile bile görülebilir.

Havalı sistemlerde dövüm dakikaları gelen havanın basıncı ile direkt bağlantılıdır, ayrıca kullanılan vibratörün büyüklüğü, ocağın büyüklüğü ve ölçüleri, dövme süresi, astar kalınlığı da çok büyük etkindir. Dolayısı ile homojen bir dövüm elde etmek için bunların hepsine dikkat etmek gerekir.

Astar döerken (elle ya da vibrasyon ile fark etmez) dövülmüş sert, katı bir zemin üzerine kesinlikle yeni malzeme atarak dövüme devam edilmez. Sert bir zemin üzerine yumuşak malzeme atılırsa kesinlikle kat yapıp kaynaşmayacağından mutlak surette problem yaşanacaktır. Farklı tonajdaki ve farklı astar kalınlıkları olan ocaklarda yukarıda verilen vibrasyon süreleri değişir. Önemli olan astarın sıkıştırılmış yoğunluğunun yüksek olması ve olması gereken maksimum miktarda astarın homojen olarak sıkıştırılmasıdır.

3.2. İndüksiyon Ocaklarında Sinterleme

Sinter çeşitleri katı ve sıvı sinter olmak üzere 2 ye ayrılır. Katı sinter çok yoğun bir şekilde uygulanan sinter çeşididir. Sıvı sinter için ise gerekli şartlar vardır.

3.2.1 Katı Sinterleme

Katı sinterde dövme işlemi bittikten sonra, ocağın içine temiz hurda malzemeleri yerleştirilir. (Bu sinter tarifi nötr astar içindir) Yerleştirme sırasında temiz ve kütük şeklinde hurda kullanılmalıdır. Hurda malzemelerin şablonun yan duvarlarına değmemesine dikkat edilmelidir. Ocak devreye alınır sinterleme saatte ortalama 220-250°C /saat olarak ısı yükselecek şekilde yapılır. Ortalama 8-9 saatte 1700°C-1750°C ye kadar ısı yükseltildikten sonra, astarda gerekli olan ideal sinter kabuğunun oluşması için 1 saat bu sıcaklıkta ocak bekletilir ve ergitilmiş metal boşaltılır.

Sinterleme sırasında şablonun yırtılmamasına ve deforme olmamasına dikkat edilmelidir. Şablonun yırtılması ve çabuk deforme olması yukarıda anlatılan olaylara neden olur. Bunun için sinterleme sırasında daha öncede söylendiği gibi hurda metalin şablona değip ısının şablonda ani yükselmesine sebebiyet vermemelidir.

Ocak ergitme işi bitip boşaltıldıktan sonra astarın yüzeyi gözlenmeli herhangi bir çatlak, kabarma veya kopma olmamasına dikkat edilmeli ve içinde maden bırakılmamalıdır.

Birinci dökümden sonra mümkünse arka arkaya döküm alınmalıdır. Ocak kullanılmıyacaksa ocağın ağız kapatılmalı ani soğutma yapılmamalıdır. Bu durum astarın ömrünün daha yüksek ve çatlakların daha az olmasını sağlayacaktır. Ocağa kesinlikle hangi astar olursa olsun homojen soğusun diye herhangi bir yerinden hava verilmemelidir. Bu yapılan iş yeni imal edilmiş sıcak cam bardağı buzluğa koymaya benzer.

Ocak soğuduktan sonra boyuna kılcal çatlaklar yapabilir. Bu korkulacak bir durum değildir. Ocak yavaşça ısıtıldığında bu çatlaklar tekrar kendiliğinden kapanacaktır. Kesikli çalışmalarda soğuk ocakta ilk döküm sırasında sıcaklık ve metal seviyesi ani yükseltilmemelidir. Çünkü kılcal çatlakların kapanmasına fırsat verilmelidir. Eğer çatlaklar 2-3mm den fazla ise ocak dövme ve sinterleme sırasında bir takım hataların yapıldığı düşünülebilir. Bu hatalar dövme sırasında yabancı maddelerin astara kaçması veya iyi dövme yapılamaması, boşluklar bırakılması vb. nedenlerdir.

Sinterleme hataları ise ısının düzgün doğrusal sıcaklıkta yükseltilememesi, ani ısı yükselmelerinden dolayı şablonun hızlı deformasyonu ve yırtılması, hurda metal beslemesinin hatalı yapılarak üst kısımda ergimemiş metal olmasına rağmen ocağın alt kısmındaki ergimmiş metalin kaynamasına yol açılması (dökümcülerin tabiri ile ocağın çatılması), ergitme sıcaklığının çok üstüne çıkılması ve bunun gibi nedenlerdir.

Ocak astar ömrünün uzatılması için mümkün olduğunca aynı tür metallerle çalışmak, temiz hurda ile çalışmak, ocağın içinde metal dondurmamak ve metal bırakmamak, ocağı normal periyodu içinde çalıştırıp uzun süre ocak içinde metali kaynatmamak, yarım ocak çalışmamak, üstte oluşan cürufu temizlemek gibi etkenlere dikkat edilmelidir.

3.2.2. Sıvı Sinterleme

Sıvı sinterde 2 adet ayrı ergitme ünitesi ya da tek ocak ile 2 potaya da enerji verebilme imkânı olan ocağa ihtiyaç vardır. Temelde en sağlıklı pratik ve homojen sinter sistemidir.

Sistem şöyle çalışır. (Nötr astar için) örnek olarak 1 tonluk çift potalı ikisi de aynı anda çalışabilen bir ocağı alalım. Sinter yapmak istenilen ocağı dövdükten sonra ocağın dibine pul hurda tabir ettiğimiz ince hurdalardan serilmelidir. Çünkü daha sonra içine metal boşaltırken tabana hasar vermesin. Bu ince hurdanın üstüne sinter bloğu ya da buna benzer lengo, yan duvarlara değmeden merkezlenerek yerleştirilir. Ocak 4 saatte 900-1000°C ye kadar ısıtılır. Bu arada diğer ocakta yeteri kadar malzeme eritilir. 4 saat sonra sinter ocağındaki sinter kütüğü ocaktan çıkarılır diğer ocaktan alttan akıtmalı potaya alınan metal, sinter ocağına merkezlenerek yavaş yavaş boşaltılır. Hemen hemen tüm uygulamalarda metal boşalımı sonrasında ocaktaki sıcaklık 1500–1550°C civarında olur. Daha sonrasında tüm güç bu ocağa verilerek sıcaklık 1700–1750°C ye çıkarılır. 1 saat bu sıcaklıkta beklendikten sonra döküm yapılır. Sıvı sinter tamamen uzman kontrolünde ve tüm şartlar müsaitse yapılmalıdır.

3.3. İndüksiyon Ocaklarında Astar Tamiri

İndüksiyon ocaklarında astar tamiri ile astarın ömrünü uzatmak mümkündür. Tamirler 2 şekilde yapılabilir. Sıvama tamiri ve homojen aşınan astar üstüne tam ya da yarım şablon atmak şeklindedir.

Çatlak tamiri ya da sıvama tamiri yapılacaksa ince granüllü özel hazırlanmış ana astara uygun astar tamir malzemesi kullanılmalıdır. Tamir edilecek bölge çok büyükse ya da şablon atılacaksa normal granülasyondaki astar kullanılır. Astar tamirinden önce mümkünse yüksek derecede ergiyen metaller (çelik gibi) dökülmeli ve normal döküm sıcaklığından 5–10°C daha sıcak alınmalıdır. Döküm bittikten sonra astar yüzeyi baralar ile mümkün olduğunca temizlenmelidir. Bunun sebebi ocakta mümkün olduğu derecede tamir öncesinde cüruf ve metal bırakmamaktır. Çünkü cüruf ve metal üstüne yapılan tamirler uzun ömürlü olmazlar.

Sıvı tamirlerinde; ince granüllü özel hazırlanmış astar tamir malzemesi %50 camsuyu %50 su karışımı ile karıştırılarak kullanılır.

Tamir bölgesi ve astar içinde metal sızıntısı olup olmadığı kuvvetli bir mıknaş ile kontrol edilebilir. Tamir edilecek yüzey tozdan arındırılır tamir yapılacak temizlenmiş kısma temiz bir fırça ile camsuyu/su karışımı aşağıdan başlayarak yukarıya doğru sürülür. Komple tamirde ocak alt kısmından başlayarak yukarı doğru devam edilir. Gerekli kısımlara tamir malzemesi uygulandıktan sonra bir tokmakla üzerine yavaş yavaş vurularak iyice sıkıştırılır. Tamir yapılan yüzeyler 10–15 dakika sonra suya batırılmış temiz bir süngerin suyu sıkılarak perdahlanır. Bu suretle yüzeydeki kaymak tabakası alınarak kurutma esnasında çatlamlar önlenir. Dökülmüş olan tamir malzemesi gerekiyorsa tabana bir miktar daha koyu kıvamlı malzeme ilave edilerek dövülüp perdahlanarak bırakılabilir veya ağız kısmının tamirinde kullanılabilir.

Tamir işlemi bittikten sonra ocak tabanına 15-20cm yüksekliğinde etli hurdalar kenarlara değmeden yerleştirilir ve ocağa en düşük güçte ocak büyüklüğüne göre 15–30 dakika enerji verilip tamir malzemesinin kurutulması sağlanır. Prensipte olarak ocakta astar kalınlığı 2-3cm azaldıktan sonra gerekmedikçe de 1–2cm tamir yapılması astar performansını en az 2–3 kat arttıracaktır. Bu uygulama 2–3 kez veya daha fazla yapılabilir. Burada dikkat edilecek husus astar içinde kesinlikle metal parçacıkları ve cüruf kalmamasıdır.

Şablonla yapılacak tamirler daha büyük ocaklarda tercih edilen bir sistemdir. Bu tamirlerde kullanılacak şablon ölçüleri çok nizami olmalı, kaçıklık kesinlikle olmamalı ve kalınlığı da kullanılacak astar çeşidine göre olmalıdır. Bu tip tamirlerde astar yüzeyindeki sinter tabaka kırılarak şablon konulabileceği gibi direkt olarak sinter tabaka üstüne de şablon koyarak tamir yapılabilir ancak bu yol tehlikelidir. Çok acil durumlarda tercih edilebilecek bir yoldur. Sadece Sinter tabaka kırılarak geri kalan toz astar üstüne şablon konularak astar dövme işlemi yapılır. Burada eski astar ile yeni astarın kaynaşmasına çok dikkat edilmelidir. Daha sonra sintere geçilir.

4. TAŞIMA POTASI REFRAKTERLERİ

Dökümhanelerde genellikle geleneksel olarak kullanılan malzeme döküm kumudur. Bunun birçok sakıncaları vardır. Hem yüksek performanslı olmaz hem de özellikle çelik dökümlerde çok fazla cürufa yol açar ve cürufa bağlı sakat oranı artar. Her dökümden sonra tamirat ya da yeniden pota hazırlamak gibi devamlı işçilik gerektirir. Sıvı maden sürekli olarak potadan silis alacağı için özellikle çelik dökümlerde analizlerde bir sapma söz konusu olabilir. Günümüzde bu ilkel yöntem çok büyük ölçüde terk edilse de çoğu ufak ölçekli pik-sfero dökümhanelerinde hala kullanılmaktadır. Döküm kumu yerine taşıma potalarında yüksek alüminalı ateş betonu ve plastik dövme refrakterler kullanılmalıdır.

4.1. Taşıma Potalarında Ateş Betonu Uygulamaları

Her işletme gerekli aletlere sahip olmadığından verimli bir şekilde ateş betonu dökemez. Ateş betonu uygulamak için iyi bir refrakter mikseri, vibrasyon ve ısı kürlemesi gerekir. Örneğin %4–6 su oranı ile karıştırılması gereken bir ateş betonunu iyi bir refrakter mikseri olmadan homojen bir şekilde karıştırmak mümkün değildir. Bu yüzden kullanıcı malzemenin kuruluşundan şikâyet ederek %10–15 lere varan su ile kıvam vermeye çalışır ki bu malzeme artık ateş betonu olmaktan çıkmış ve betondan istenen bütün özellikler kaybolmuştur. Halbuki 100kg malzemeye 4–6 lt su ilave edip iyi dizayn edilmiş bir mikser ile 4–5 dakika kadar karıştırdıktan sonra potaya malzemeyi doldurup vibrasyon uygulandığında gereken yoğunluk ve yerleşme sağlanacaktır. Ateş betonu uygulamalarında büyük ya da küçük pota fark etmeksizin şablon gereklidir. Çok iyi ısı kürü yapılmalı ve beton içindeki suyun hızlı buharlaşmasına mani olarak betonda patlama ve çatlakların olması engellenmelidir. Potada metal soğumalarını engellemek için potanın ateş betonu dökümünden önce potaya ısı izolasyonu yapılmalıdır. Her dökümden önce metal yapışmasını engellemek için pota ısıtılmalıdır.

4.2. Taşıma Potalarında Plastik Dövme Refrakter Uygulamaları

Plastik dövme refrakter uygulamalarında mikser ve vibratöre gerek yoktur. Plastik refrakter malzemelerin uygulamaları çok pratiktir. Malzeme ambalajından çıktığı gibi kullanıma hazırdır. Ekstra hiçbir şey ilave etmeye gerek yoktur.

Büyük potalara uygulanacaksa şablon kullanılmalıdır. Hemen hemen her dökümhanede bulunabilen el kalıbı hazırlamada kullanılan havalı tokmaklar ya da şişler dövme için yeterli olacaktır. Küçük potalarda (10kg-300kg arası) şablon gerekmeden el tokmakları ile dahi rahatlıkla uygulanabilir. Plastik refrakterlerin ısı kürleri ateş betonlarına nazaran çok daha kısa sürer. Döküm öncesi ısıtma sürelerinde de durum aynıdır. Sıcak ve soğuk tamirleri hem çok pratik hem de gerçek mukavemetine çok daha yakındır.

Plastik dövme pota astarları malzemeleri dökümün cinsine göre farklı kompozisyonlarda hazırlanmalıdır.

Günümüzde ateş betonu ve plastik refrakterlerin dışında soğuk döküm plakaları ve ateş tuğlası uygulamaları da yapılmaktadır.

5. İŞLETME ŞARTLARININ İNDÜKSİYON OCAĞI VE TAŞIMA POTALARINI REFRAKTERLERİNE ETKİLERİ

İşletme şartları refrakterlerin performansını belirleyici en büyük etkidir. Bunları örneklemek gerekirse

- Ocak boşaltma süreleri, döküm sahası ile ocağın uzaklığı ve ocağın tonajına göre küçük-büyük parça dökümleri refrakter performanslarını etkiler.
- Aynı işletmede piyasa şartları gereği tek çeşit döküme uygun refrakterler ile çok çeşitli dökümler yapılması.
- Pik-Sfero dökümlerde maliyetten dolayı çelik hurdasının yoğun kullanılması neticesinde asidik ocak astarlarının gerçek performansının hiçbir zaman yakalanamaması. Şarj sayılarında en az %75 düşme yaşanır.
- Yağlı, paslı, topraklı vb. hurdalar ve döngü hurdalarının temiz olmaması ocak astar ömrünü direkt etkiler.
- Hurdaların ebatlarının ocak tonajına uygun olmadığından dolayı ergitme süresinin uzaması da astarın performansına etkidir.
- Ocağın sürekli yarım dolulukta çalıştırılması ile astar ısı farklarından olumsuz etkilenir.
- Ocağın döküm sırasında eğik olarak çalıştırılması sakıncalıdır.
- Hurda beslemelerinin ideal şartlarda yapılamaması özellikle sarsak hurda besleyicisi ile ocağa hurda verildiğinde ocak ağız ve astara büyük ölçüde zarar verir.
- Her dökümden sonra ocağın ya da potanın temizlenmemesi.
- Potaların yeteri kadar ısı kürüne tabi tutulmaması ve dökümlerden önce ısıtılmamasından dolayı maden ve cüruf sarması.
- Ocak bobinlerindeki soğutma suyunun kontrol edilmemesi ve bobinlerin periyodik bakımlarının ihmal edilmesi sonucunda astarın komple sertleşerek herhangi bir çatlak durumunda metal sızdırması.
- İşçilik hatalarından ve uygulama için gerekli alet edevatın yeterli olmaması ya da hiç olmamasından dolayı meydana gelen performans kayıpları.
- Refrakterlerin depolamasındaki yanlışlıklar. Örneğin plastik dövme malzemeleri 3-4 palet üst üste koymak, ocak astarlarını rutubetli ortamlarda stoklamak vb.
- İşletmelerin mevcut yerleşimlerdeki ve üretim sistemlerindeki plansızlık.

6.SONUÇ

Bu bildiride bahsedilen refrakterlerin ve uygulamalarının işletmelerde iyi sonuç vermesi için işletme şartlarının çok iyi etüt edilerek doğru refrakter malzemelerin seçilmesi ve iyi bir işçilik performansı gerekmektedir. Böylece kaliteli ürün, yüksek performanslı refrakter malzeme, emniyetli çalışma, düşük maliyet elde edilecektir.

TEŞEKKÜR

Yıllarca birlikte güvenle çalışıp tecrübelerimizin artmasını ve paylaşılmasını sağlayan bütün dökümhanelere teşekkürü borç biliriz.

ORTA FREKANS VE HACİMLİ ÇEKİRDEKSİZ İNDÜKSİYON OCAKLARINDA REFRAKTER ASTAR UYGULAMALARI

Erdal YOLLU, Yaşar Uğur AKI, Erdem ERDOĞAN
Ferro Döküm San. ve Dış Tic. A.Ş.

ÖZET

Birçok dökümhane daha temiz sıvı metal elde etmek amacıyla indüksiyon ocakları ile ergitme yapmaktadır.

İndüksiyon ocaklarının ergitme potansiyelini oluşturmak için eritilecek metalin cinsine bağlı olarak çok çeşitli astar malzemeleri kullanılmaktadır. Astar malzemesinin seçimi, astarı dövme pratiği, sinterleme ve ocak şarjındaki uygulama aşamaları ocak astar ömürleri için oldukça önemlidir.

Enerji maliyeti, atık malzeme bertaraf zorlukları ve maliyeti ile doğal kaynakların azalması nedeniyle malzeme fiyatlarının hergün arttığı bir ortamda ocak astar ömürleri gün geçtikçe daha fazla önem kazanmaktadır.

Bu tebliğde gri ve sfero dökme demir üretimi yapılan, 16 ton hacim kapasiteli, 8 MW gücünde twin power prensibiyle çalışan çekirdeksiz indüksiyon ocaklarında astar ömürlerinin artırılması için yapılan pratik çalışmalar ve sonuçları anlatılacaktır.

Anahtar kelimeler: *İndüksiyon ocağı, astar.*

LINING APPLICATIONS AT MEDIUM FREQUENCY AND VOLUME CAPACITY CORELESS INDUCTION FURNACES

ABSTRACT

Many foundries use electrical induction furnaces in order to obtain more pure base metal. Depending on the type of metal, various lining materials are used to create a melting pot of coreless induction furnace. The selection of lining material, application of lining, sintering procedure and application stages of charging is important for furnace lining life.

Nowadays, lining life is being more important day by day because of electricity cost, difficulties and cost of disposal of waste materials and price increases due to limited natural source of materials.

In this paper show that practical applications and results for increasing lining life at 16 tons capacity, 8 MW twin power coreless induction furnaces.

Keywords: *Induction furnace, lining*

GİRİŞ

Günümüzün artan rekabetçi ortamı ve küreselleşen dünyanın getirdiği ticari şartlar doğrultusunda minimum maliyetler ile maksimum kazanç eldesi her sektörde olduğu gibi döküm sektörü

inde olmazsa olmazların başında gelmektedir. İndüksiyon teknolojisini kullanarak metal ergitimi yapan döküm fabrikalarında ocak astar ömürlerinin iyileştirilmesi de maliyet düşürme alanlarından biridir.

Bu tebliğde gri ve sfero dökme demir üretimi yapılan 16 ton hacim kapasiteli 8 MW gücünde twin power prensibi ile çalışan indüksiyon ocaklarında astar ömürlerinin arttırılması için yapılan pratik çalışmalar ve sonuçları anlatılacaktır.

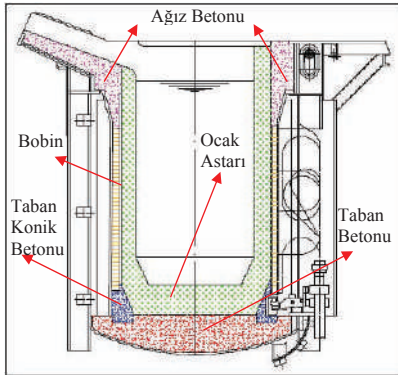
Tebliğ aşağıdaki başlıklar altında sunulacaktır.

- 1- İndüksiyon Ocakları
- 2- Astar Malzemeleri ve Seçimi
- 3- Temel Astar Aşınmaları ve Astar Ömrüne Etki Eden Parametreler
- 4- Pratik Uygulamalar
- 5- Sonuç ve Değerlendirme

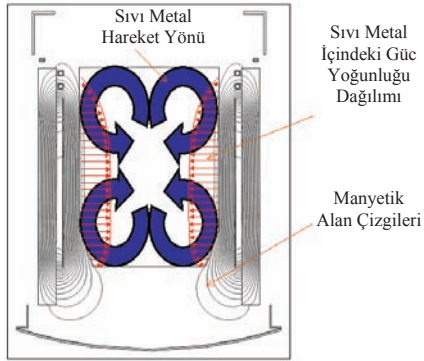
1. İNDÜKSİYON OCAKLARI

Suyla soğutulan sarmal bir iletken bobin ve ocak içindeki şarjı tutan refrakter astarlı pota ile konstrüksiyondan oluşur (Şekil 1).

İletken bobinden akım geçtiğinde ocak içinde bir manyetik alan meydana gelir ve bu da ocağın içindeki iletken üzerinde indüksiyon akımları meydana getirmekte ve dirençten oluşan ısı ile ergitme/ısıtma işlemleri yapılabilmektedir.



Şekil 1. İndüksiyon Ocağı Şematik Gösterimi



Şekil 2. Banyo Hareketi

Banyo hareketi indüksiyon gücünün sonucudur (Şekil 2).

2- ASTAR MALZEMELERİ VE SEÇİMİ

Pik ve Sfero dökme demirler için çekirdeksiz indüksiyon ergitme ocaklarında şarjı tutan refrakter özellikli astarı aşağıdaki temel refrakter malzemeler oluşturur.

- a) Korindon (Yüksek Al_2O_3 İçerikli)
- b) Magnezya (Ana bileşen MgO)
- c) Kuvarsit (Yüksek SiO_2 İçerikli)

a) Korindon: Ana bileşeni Al_2O_3 olan doğal bir astar malzemesidir. Mg ile reaksiyona girip Mg spinalleri ($MgO.Al_2O_3$) oluşturarak astar ömrünü kısaltır. Özellikle sfero üretimlerinde metal içerisindeki çözülmüş Mg ile reaksiyona girerek MgO curufu oluşturması $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklarda görülür. Bunun yanı sıra daha yüksek sıcaklıklarda korindon MgO'ya göre daha kararlı davrandığından yüksek sıcaklıklarda daha iyi sonuçlar verir.

b) Magnezya: Ana bileşeni MgO oluşturur. $1300-1400\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda çatlak oluşumunun meydana gelmesi riski nedeniyle yüksek sıcaklık kullanımlarında kullanma riski büyüktür.

c) Kuvarsit: Ana bileşeni SiO_2 oluşturur. Borik Asit (H_3BO_3) veya Bor Oksit (B_2O_3) yapıda sinterleyici ilavelerdir.

Kuvarsit genelde çekirdeksiz indüksiyon ocaklarında küresel grafitli dökme demir base metal ergitmesinde kullanılan bir astar malzemesidir.

Bu tip astar malzemesi kullanımında sfero üretiminde sıvı metalden gelen Mg ile astar içeriğinde bulunan SiO_2 'nin reaksiyonu ($2Mg + SiO_2 \rightarrow 2MgO+Si$) sonucu oluşan astar aşınmaları diğer Al_2O_3 ve MgO içerikli astar malzemelerine göre daha azdır. Bu tip astar malzemelerinin kullanımı amaca oldukça uygun olup pratikte iyi sonuçlar vermektedir.

Bununla birlikte kuvarsit malzemesinin bir diğer avantajı da ekonomik oluşudur.

Tüm bu bilgiler ışığında Sfero ve Pik ergitiminde kullanılan 16 ton hacim kapasiteli 8 MW gücündeki çekirdeksiz indüksiyon ocaklarında daha iyi teknik ve ekonomik sonuçlar veren kuvarsit esaslı astar malzemesi kullanımı uygun görülmüştür

3. TEMEL ASTAR AŞINMALARI VE ASTAR ÖMRÜNE ETKİ EDEN PARAMETRELER

3.1. Temel Astar Aşınmaları

- 1- Çatlaklar
 - a) Dikey Çatlaklar
 - b) Yatay Çatlaklar
- 2- Astarta Dökülme ve Kopmalar
- 3- Aşırı Astar Aşınmaları
 - a) Taban Aşınmaları
 - b) Taban ve Konik Kısım Aşınmaları
 - c) Yan Duvar Aşınmaları
 - d) Ağız Aşınmaları
- 4- Erozyon Aşınmaları
- 5- Metal Penetrasyonları
- 6- Curuf Aşınmaları

3.2. Astar Ömrüne Etki Eden Parametreler

- Astar Malzemesi Seçimi
- Astarlama İşlemi
- Sinterleme Prosedürü
- Şarj Kalitesi

- Şarj Prosedürü
- Sıvı Metalin Kimyasal Kompozisyonu
- Sıvı Metal Sıcaklığı
- Cüruf Kompozisyonu
- Ocak Kullanımı
- Günlük Çalışan Vardiya Sayısı
- Boş Ocak İşlemleri
- Soğuk Başlangıçlar
- Ocağın Hızlı Şekilde Doldurulması veya Boşaltılması

4. PRATİK UYGULAMALAR

Sunuma konu olan 16 ton hacim kapasiteli 8 MW gücündeki twin power sistemi ile çalışan çekirdeksiz indüksiyon ocakları 12 yıldır kullanılmaktadır. Bu kullanım sürecinde ocak astarı ile ilgili elde edilen bilgiler ve deneyimler aşağıda özetlenmiştir.

Ocak astar ömürlerinin ortalama 50 şarjdan yukarı çıkamaması nedeniyle iyileştirme çalışmaları başlatılmıştır. Genel itibarıyla yatay çatlaklar ve taban aşınmaları astar ömürlerini belirleyen temel problemlerimiz olmuştur.

Bu problemlerimizi gidermek için değişik astar malzemeleri ve farklı astarlama pratikleri denenmiştir.

4.1. Astar Malzemesi Uygulamaları

Uygulama 1

Taban aşınmaları ve yatay çatlaklar nedeniyle yapılan uygulamada taban astarının altına taban astarının genişlemesini karşılamak amacıyla bağlayıcı içermiyen %99,2 SiO₂ esaslı %0,5 Al₂O₃ içeren astar malzemesi ince bir tabaka halinde uygulandı. Bu tabakanın üzerine taban astarını oluşturacak sfero dökümler için base metal ergitmesinde aşınma direnci yüksek olan %83,3 SiO₂, %15,1 ZrO₂ ve %0,2 Al₂O₃ içerikli astar malzemesi uygulandı. Yan duvarlara SiO₂ esaslı %0,8 B₂O₃ içerikli astar malzemesi uygulandı. Ocak ağız kısmına mekanik darbelere dayanıklı kuvvetli bağlayıcılı ve iletken olmayan fiber içerikli astar malzemesi uygulandı.

Taban aşınmaları, yatay çatlaklar ve metal sızması nedeni ile ocak 48 şarjda söküldü.

Uygulama 2

Taban aşınmaları ve yatay çatlaklar nedeniyle yapılan uygulamada taban astarının altına taban astarının genişlemesini karşılamak amacıyla bağlayıcı içermiyen %99,2 SiO₂ esaslı %0,5 Al₂O₃ içeren astar malzemesi ince bir tabaka halinde uygulandı. Bu tabakanın üzerine taban astarını oluşturacak sfero dökümler için base metal ergitmesinde aşınma direnci yüksek olan %83,3 SiO₂, %15,1 ZrO₂ ve %0,2 Al₂O₃ içerikli astar malzemesi uygulandı. Yan duvarlara bir önceki uygulamada kullanılan malzemeye göre aşınma direnci daha yüksek olduğu düşünülen %99,2 SiO₂, %0,5 Al₂O₃, %0,1 Fe₂O₃ ve %0,8 B₂O₃ içerikli astar malzemesi uygulandı.

Taban aşınmaları, yatay çatlaklar ve metal sızması nedeni ile ocak 55 şarjda söküldü.

Uygulama 3

Ocak astarında taban, yan duvar ve ağız için değişik malzeme kullanımları ile yapılan astarlama uygulamaları sonuçlarının istenen seviyede olmaması nedeniyle tüm ocak astarında tek tip malzeme kullanılmıştır. Kullanılan malzeme uygulama 2'deki yan duvarlarda kullanılan %99,2 SiO₂, %0,5 Al₂O₃, %0,1 Fe₂O₃ ve sinterleyici olarak %0,8 B₂O₃ içerikli astar malzemesidir.

Taban aşınmaları, yatay çatlaklar ve metal sızması nedeni ile ocak 61 şarjda söküldü.

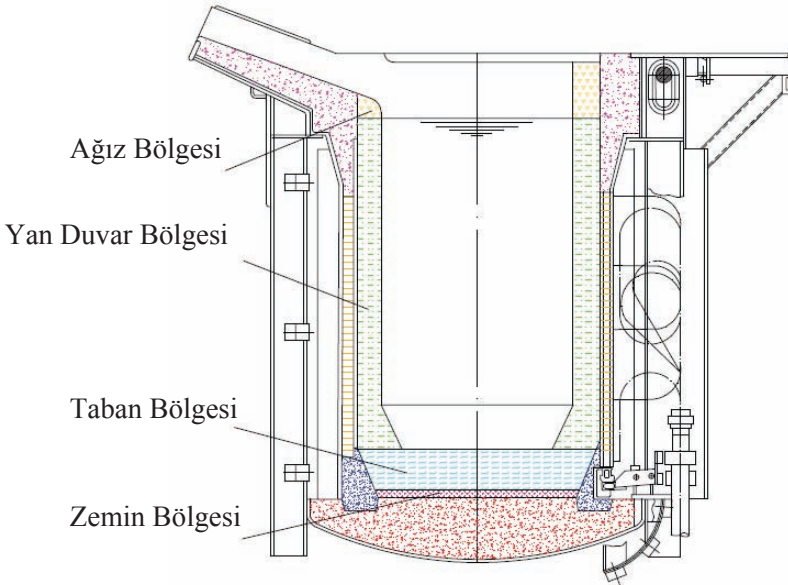
Uygulama 4

3 uygulama sonunda istenen ocak astar ömrü seviyelerine çıkamadığında farklı astar malzemesi tedarikçisi ile çalışmalara devam edilmiştir. Bu uygulamada ocak astarı taban bölgesine %88 SiO₂, %11 ZrO₂ ve %0,6 B₂O₃ içerikli astar malzemesi uygulandı. Yan duvarlara %0,98 SiO₂ ve %0,6 B₂O₃ içerikli astar malzemesi uygulandı. Ocak ağız kısmına %98 SiO₂ ve %1,2 B₂O₃ içerikli astar malzemesi uygulandı.

Taban aşınmaları ve yatay çatlaklar sebebiyle ocak 60 şarjda söküldü.

Uygulama 5

Farklı bir tedarikçi ile tüm ocak astarı %98-99 SiO₂ esaslı ve %0,8 B₂O₃ içerikli astar malzemesi ile astarlama yapılmıştır. Taban aşınmaları ve yatay çatlaklar sebebiyle ocak astarı 62 şarjda söküldü.



Şekil 3. Astar Bölgeleri

Tablo 1. Uygulamalarda Ocak Astarının Değişik Bölgelerinde Kullanılan Astar Malzemesi

Bileşimleri

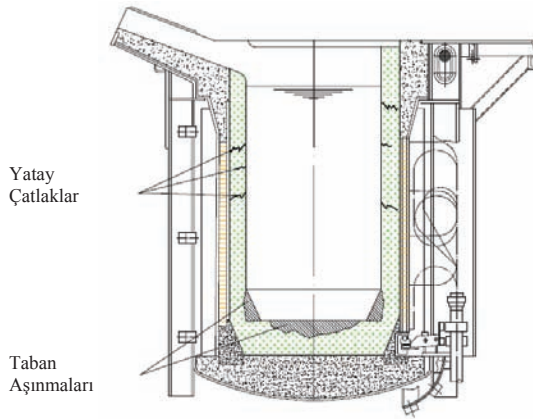
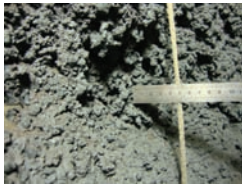
	Zemin Bölgesi	Taban Bölgesi	Yan Duvar Bölgesi	Ağız Bölgesi
Uygulama 1	%99,2 SiO ₂ , %0,5 Al ₂ O ₃	%83,3 SiO ₂ , %15,1 ZrO ₂ , %0,2 Al ₂ O ₃	%99,2 SiO ₂ , %0,8 B ₂ O ₃	Kuvvetli Bağlayıcı ve İletken Olmayan Fiber İçerikli Astar Malzemesi
Uygulama 2	%99,2 SiO ₂ , %0,5 Al ₂ O ₃	%83,3 SiO ₂ , %15,1 ZrO ₂ , %0,2 Al ₂ O ₃	%99,2 SiO ₂ , %0,5 Al ₂ O ₃ , %0,8 B ₂ O ₃	%0,1 Fe ₂ O ₃
Uygulama 3	%99,2 SiO ₂ , %0,5 Al ₂ O ₃ , %0,1 Fe ₂ O ₃ , %0,8 B ₂ O ₃			
Uygulama 4	%88 SiO ₂ , %11 ZrO ₂ , %0,6 B ₂ O ₃		%98 SiO ₂ , %0,6 B ₂ O ₃	%98 SiO ₂ , %1,2 B ₂ O ₃
Uygulama 5	%98-99 SiO ₂ , %0,8 B ₂ O ₃			

Tüm bu uygulamalar neticesinde astar malzemelerinin türüne bağlı olarak ocak astar ömürlerinde belirgin bir iyileşme sağlanmadığı tespit edilmiştir. Bu bilgiler ışığında yaşanan sorunların giderilmesi için malzeme denemelerinden vazgeçilmiş ve çalışmalara sabit bir astar malzemesi üzerinden astarlama pratik denemeleri ile devam edilmesine karar verilmiştir.

4.2. Astarlama Pratiği Uygulamaları

Standart Uygulama:

Taban astarı iki kademede atılarak ve havalı vibratör ile dövülmek suretiyle astar malzemesi sıkıştırılır, taban ölçüsüne getirilir. Yan duvarlar astar malzemesi ile doldurulur ve kademeli olarak duvar vibratörü kullanılarak dövülür. Normal sinterleme prosedürü uygulanır. Ocak tam sinterleme olması için 1600 °C'ye kadar çıkartılır ve 2 saat beklenir. Taban aşınmaları ve yatay çatlaklar nedeniyle ocak astarları söküldü. Ocak astar ömrü ortalama 50 şarj.



Şekil 4. Ocak astarında meydana gelen Taban Aşınmaları ve Yatay Çatlaklar

Uygulama 1:

Taban aşınmalarının giderilmesi için taban astarı iki kademede atılarak ve elektrik motorlu vibratör ile dövülmek suretiyle astar malzemesi sıkıştırılarak taban ölçüsüne getirildi. Yan duvarlar astar malzemesi ile dolduruldu ve kademeli olarak duvar vibratörü kullanılarak dövüldü. Normal sinterleme prosedürü uygulandı. Yatay çatlak nedeniyle ocak astarı söküldü, taban aşınması mevcut. Ocak astar ömrü ortalama 55 şarj.

Uygulama 2 :

Taban aşınmalarının giderilmesi için taban astarı 4 kademe atıldı ve taban vibratörü kullanılarak her kademede dövüldü. Taban ölçüsüne getirildi. Yatay çatlakların giderilmesi için yan duvarlar kademeli doldurulup el şişleri ile şişlenerek havası alındı. Daha sonra yan duvar vibratörü ile kademeli olarak dövüldü. Normal sinterleme prosedürü uygulandı. Yatay çatlaklar yalnızca ocak ağız kısımlarında görüldü. Yatay çatlaklar ve taban aşınması sebebiyle ocak astarı söküldü. Ocak astar ömrü ortalama 85 şarj.

Uygulama 3:

Taban aşınmaları ve ocak ağız kısmı çatlaklarının giderilmesi için taban astar malzemesi 6 kademede atıldı ve her kademede el ile dövüldü. Son kademede taban vibratörü kullanıldı. Taban ölçüsü 2cm fazla olacak şekilde işlem yapıldı. Vibratör ile dövme sonrası fazla olan kısım kazınarak taban ölçüsüne getirildi. Yan duvarlar kademeli doldurulup her kademede el şişleri ile şişlenerek havası alındı. Daha sonra yan duvar vibratörü ile kademeli olarak dövüldü. Normal sinterleme prosedürü uygulandı. Ağız kısmı yatay çatlakları devam ediyor. Ocak ağız kısmı çatlakları sebebiyle ocak astarı söküldü. Taban aşınmalarında iyileşme mevcut. Ocak astar ömrü ortalama 115 şarj.

Uygulama 4:

Uygulama 3'e göre astarlama işlemi yapıldı. Yatay çatlakların giderilmesi için haftalık ve uzun süreli duruşlarda ocak ağız ile gövdesi arasındaki astar malzemesi kırılarak ağız ile gövde astarlarının ilişkisi kesildi.

Böylece ocak boyun kısmında soğuma sırasında soğuma hızı farklılığı nedeniyle çatlak oluşmasının engellenmesi hedeflendi. Ocak ağız kısmı çatlak oluşumu giderildi. Taban aşınmalarında iyileşme mevcut. Taban aşınmaları ve yatay çatlaklar sebebiyle ocak astarı söküldü. Ocak astar ömrü ortalama 160 şarj.

Uygulama 5:

Uygulama 4'e ilaveten;

- Ocaklar komple boşaltılmadan içlerinde yaklaşık 1 ton sıvı metal bırakılarak şarj sırasında hammaddelerin sebep olduğu mekanik aşınmalara yastık oluşturuldu.
- Uzun süreli duruş ve hafta sonu duruşlarında hızlı soğumayı engelleme ve homojen soğuma için ocaklar içleri hammadde ile dolu olarak bırakıldı.
- Soğuk başlangıçlarda ocaklara kademeli ve yavaş yol verilerek oluşan çatlakların tam

kapanması için astara yeterli süre verildi.

- d) Kullanılan döndü malzemelerin kırıcı ile küçültülmesi ile şarj esnasında astarın maruz kalacağı mekanik darbelerin etkileri azaltıldı.

Bu uygulamalardan sonra ocak astar ömürleri ortalama 220 şarja çıkmıştır. Taban ve duvar aşınmaları sebebiyle ocak astarı sökülüyor.

5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

İşletmemizde kullanılan 16 ton hacim kapasiteli 8 MW gücündeki çekirdeksiz indüksiyon ocaklarının astar ömürlerini arttırmaya yönelik yapılan çalışmalar ve pratik uygulamalar neticesinde astar ömrünün astar malzemesinin yanı sıra astarlama işlemi, sinterleme prosedürü, şarj kalitesi ve prosedürü gibi birçok işletme uygulamalarına da bağlı olduğu görülmüştür. Özellikle işletme pratiklerinde yapılacak iyileştirme ve değişikliklerin astar ömrüne etkisinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Tüm bu uygulamalar neticesinde ocak astar ömürleri ortalama 50 şarjlardan 220 şarjlara çıkarılarak % 400'ün üzerinde ömür artışı sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

1. S.G. Iron Production and Selection Of Lining Material, Lafarge Svenska Höganäs, 1997
2. 13th International ABB Induction Furnace Conference, 1997
3. Allied Mineral Refractory Application Guide, 2000

OTOMATİK DÖKÜM OCAĞI ETKİN ASTARLANMASI VE SİNERLENMESİ

Ercan ÇALDAĞ, Hakan GÜNDÜZ, M. Erhan İŞKOL
Erkunt Sanayi A.Ş.

ÖZET

Otomatik Döküm Ocağı (ODO) refrakterinin maruz kaldığı etkiler açısından dört bölgeye ayırmak mümkündür. ODO'nun verimli çalışması her şeyden önce seçilen refraktere, refrakterin uygulanmasına, sinterlenmesine ve kullanım pratiğine bağlı olarak değişmektedir. Her ocak veya fırının yeni bir refrakter ile astarlanmasından sonra uzun süreler kullanılması istenir. Özellikle büyük tonajlı ocak veya fırınların refrakter değişimi işçilik, zaman, malzeme ve enerji kullanımını içeren zor bir süreçtir. Bu makale; refrakter ne zaman değiştirilir, refrakter değişiminde dikkat edilmesi gereken hususlar nelerdir, kullanım esnasında sinter kaynaklı ne tip sorunlar ile karşılaşmaktadır, refrakter sinterlemenin astar ömrüne olan etkisi nedir, sinterleme sürecinin etkinliğini arttırmak için geliştirilen pratik çözümler ve tüm bu çalışmaların çevre boyutu açısından değerlendirmesini içermektedir.

Anahtar kelimeler: *Astarlama, Erkunt, Otomatik Döküm Ocağı, Refrakter Uygulamaları, Sinterleme.*

AUTOMATIC POURING FURNACE EFFECTIVE LINING AND SINTERING OF REFRACTORY

ABSTRACT

Automatic pouring furnace (APF) can be divided into 4 regions according to the effects that its refractories are faced to. Effective operation of APF is related to refractory, application method of refractory, sintering of refractory and application practices. It is desired that every furnace is used for long terms after being lined. Especially to change the linings of gross tonnage furnaces is a complicated process that requires time, material, labour and consumes energy. This article includes the assessment of refractory changing schedule, what are the cases that require attention during the change of refractory, what are the problems faced due to sintering, what is the effect of sintering refractory to lifespan of linings, practical solutions developed to increase the effectiveness of sintering process and overall assessment of environmental aspects of the project.

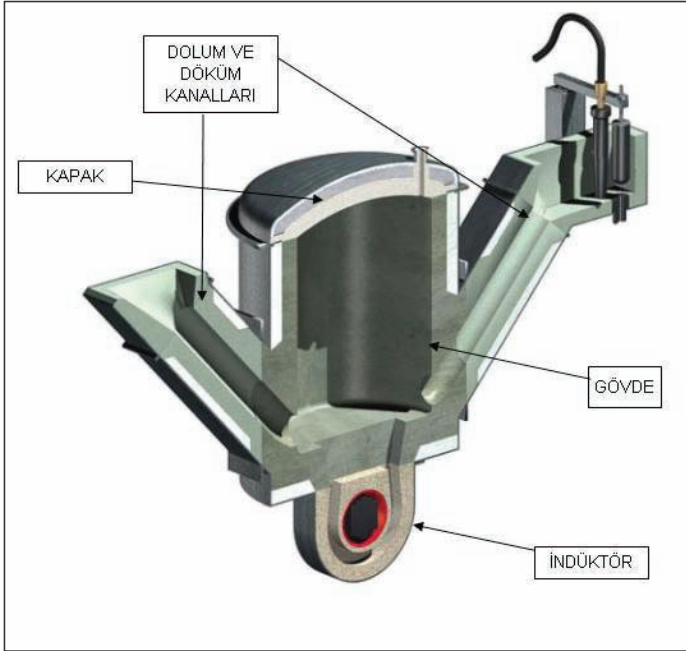
Keywords: *Erkunt, Refractory applications, sintering, automatic pouring furnace.*

1.GİRİŞ

Teknolojik gelişmelere paralel olarak iş yapış tarzları da değişiklik göstermektedir. Bu değişikliklerin özünü ise müşteri istekleri oluşturmaktadır. Ayrıca pazardaki rekabet koşulları aynı teknolojik alt yapıya sahip iki firmanın elindeki kaynakları iyi kullanması ve yönetmesine bağlı olarak şekillenmektedir. Üretim süreçlerindeki otomasyon, bir işi her defasında aynı şekilde yapmayı sağlayan uygulamalardır. Dökümhanelerin bir çok bölümünde, yapılan işin standardize

edilmesi için çeşitli sistemler geliştirilmiştir. Otomatik döküm ocakları da bu uygulamalardan birisidir. Kullanılan kalıplama hatlarında kalıp doldurma işlemini standartlaştırırken, hız konusunda da sürece katkı sağlayarak verimlilik artışında önemli rol alırlar.

Otomatik döküm ocağının verimli çalıştırılması ise seçilen refraktere, refrakterin uygulanmasına, sinterlenmesine ve kullanım pratiğine bağlı olarak değişir. Otomatik Döküm Ocağı, refrakterinin maruz kaldığı etkiler açısından gövde, dolun ve döküm kanalları, indüktör ve kapak olmak üzere dört bölgeye ayrılabilir. Şekil 1’de Otomatik Döküm Ocağına ait bir kesit ve tanımlanan bölgeler görülmektedir. Bu bölgelerde kullanılacak astarların maruz kaldığı şartlar göz önüne alınarak seçilmesi gerekir.



Şekil 1. Otomatik Döküm Ocağı kesiti ve bölgeleri

1.1 Gövde Bölümü

Ergimiş madenin muhafaza edildiği bir bölgedir. Kullanılacak astar malzemesinde aranan özelliklerin başında, sıcak ve soğuk mukavemetinin yüksek olması, dehidrasyonun hızlı olması, metal ile arasında oluşabilecek kimyasal reaksiyonlara karşı dirençli olması gelmektedir.

1.2 Dolun ve Döküm Kanalları

Ergimiş madenin, Otomatik Döküm Ocağına yüklenmesi ve kalıplara doldurulması bu kanal yolları ile yapılmaktadır. Bu kanallar yüksek sıcaklıktaki ergimiş madenin akışına maruz kalmaktadır. Dolayısıyla aşınmaya karşı dayanıklı bir astar seçilmesinin yanında yükleme ve kalıba dolun işlemleri sırasında yaşanan sıcaklık farklılıklarından doğacak termal şoklara da dayanıklı olması gerekmektedir.

1.3 İndüktör (Çekirdek)

Ocak içerisinde bulunan madenin ısıtıldığı kısımdır. Isıtma işlemi esnasında oluşan manyetik alan ile indüktör kanalı içerisinde bulunan maden dairesel olarak hareket eder. Kullanılacak astar malzemesinin; ergimiş madenin sıcaklığına ve bu hareketi esnasındaki erozyonuna dayanabilmesi, tamamen kuru olması ve bobinde meydana gelebilecek bir arızadan dolayı bobin değişiminde meydana gelecek termal şoklara dayanıklı olması gerekmektedir.

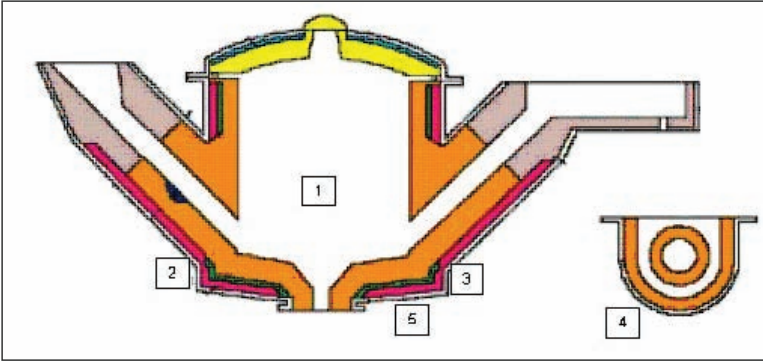
1.4 Kapak

Ocak içerisindeki maden seviyesinden kaynaklanacak ani sıcaklık değişimlerine dayanacak, izolasyon özelliği yüksek ve yüksek sıcaklıklarda şeklini ve konumunu koruyabilecek astar malzemesi kullanılması gerekmektedir.

2. ASTAR DEĞİŞİM ZAMANI VE SÖKÜLMESİ

Otomatik döküm ocağı için tavsiye edilen astar ömrü gövde, kanallar ve kapak için 4 yıl, indüktör için ise 2 yıldır. Ancak bu süreler seçilen astar malzemesine, ocağın astarlanmasına, astarın sinterlenmesine ve kullanım pratiğine bağlı olarak değişebilmektedir.

Otomatik döküm ocağının en önemli bakımlarından biri olan ve küçük kapak açılarak yapılan haftalık cüruf temizleme işlemi esnasındaki gözlemler çok önemlidir. Ocağın astarında meydana gelecek değişimler görsel olarak bu şekilde takip edilirken aynı zamanda Otomatik Döküm Ocağının 5 ayrı noktasından yapılan dış cephe sıcaklıklarındaki değişimler günlük olarak takip edilir. Şekil 2’de sıcaklık ölçümü yapılan bölgeler gösterilmiştir.



Şekil 2. Otomatik Döküm Ocağı sıcaklık ölçüm yerleri

Ocağın astar kalınlığı kullanıma bağlı olarak zamanla azalır. Refrakter kalınlığının azalması ısı izolasyonunun da azalması anlamına gelir. Bu durumda ocağın dış cephesinde sıcaklık artışı meydana gelir. Bu artış ilk astar değişiminden sonra yapılan ölçümlerle kıyaslanır ve aradaki sıcaklık farkı 35-40 °C ye ulaşıncaya kadar ocağın astarının değişimine karar verilir. Ocağın dış cephesindeki sıcaklık ölçümleri, ocak içerisindeki maden sıcaklığına bağlı olarak değişim göstereceğinden yeni astar dış cephe sıcaklık ölçüm koşullarının sağlanması gerekmektedir.

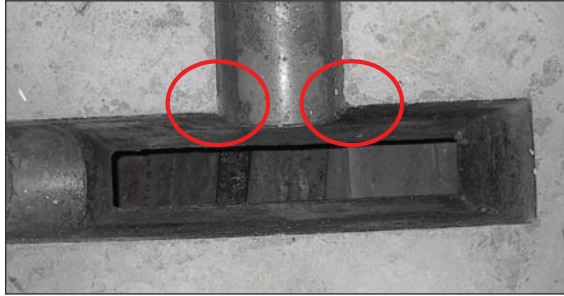
Astar değişim zamanına karar verilen Otomatik Döküm Ocağının içerisindeki sıvı maden boşaltılarak soğutulur. Astarın sökülmesi aşamasında belirli bir sıra ve sistematik yaklaşımlar

ile süreç verimli bir şekilde yürütülür. Eski astarın sökülmesine ilk olarak ocak kapağının, kanallarının ve indüktörünün ayrılması ile başlanılır. Sökülen her bir bölümün içerisindeki astar malzemeleri çıkartılarak temizlenir. Sökülecek ocak astarının sinterlendiği için yüksek mukavemette olması ve yüzeyine yapışan cüruf nedeni ile sökme işlemi hem zor hem de uzun süre alabilir. Bu yüzden astar sökmek için küçük el aletleri yerine iş makinesi (beton-asfalt kırıcı) kullanılmaktadır.

3. YENİ ASTAR YAPIMI

Yeni astar yapılırken dikkat edilmesi gereken konular ve uygulama örnekleri şu şekildedir. Otomatik Döküm Ocağında astar söküm işlemi tamamlandıktan sonra ocağın ve etrafındaki alanın temiz olması ve herhangi bir çapak, cüruf, metal hurda gibi yabancı maddelerin olmaması, astar ömrü ve iş emniyeti açısından çok önemlidir. Kullanılacak astar malzemesinin Malzeme Güvenlik Bilgi Formunda bahsedilen uyarılar doğrultusunda gerekli koruyucu ekipmanlar temin edilerek uygulama esnasında kullanılması gerekir. Refrakter malzemelerinin ambalajları kesilerek açılmalıdır. Ambalaj malzemeleri kesinlikle yırtılmamasına ve astar malzemesine karışmamasına dikkat edilmelidir.

Ocak içerisindeki keskin köşeler sıvı maden tarafından daha kısa sürede aşınmaya maruz kalırlar. Astar yapımı aşamasında keskin köşe oluşumlarının engellenmesi astarın ömrünü uzatacak önlemlerin başında gelmektedir. Bunun için astar şablonunun tasarımına müdahale edilerek keskin köşeler yuvarlatılmıştır. Şekil 3 ve Şekil 4'de bu uygulamaya yönelik fotoğraflar görülmektedir.



Şekil 3. Keskin Köşeli Kanal



Şekil 4. Köşeleri Düzeltilmiş Kanal

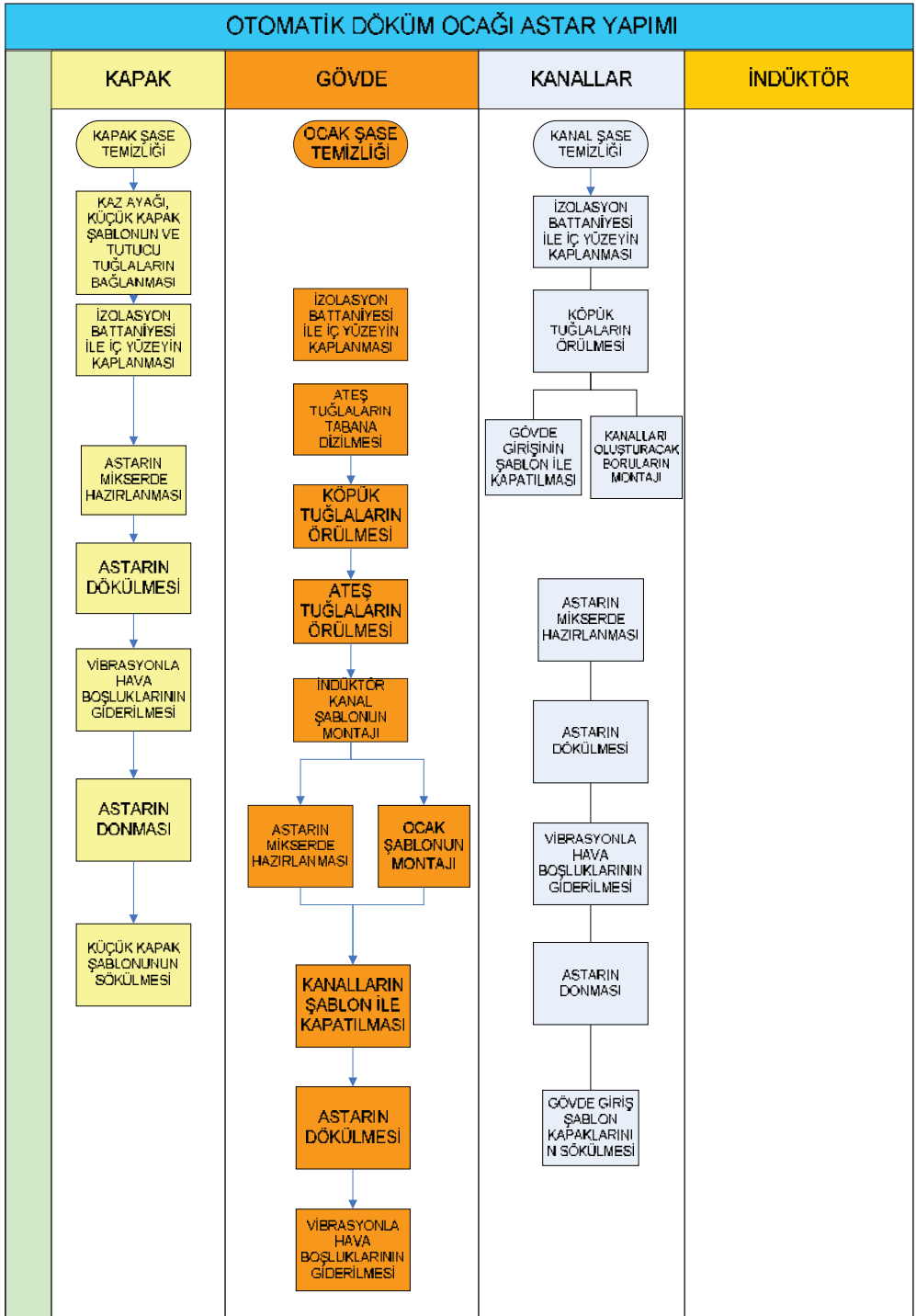
Gövde astarında kullanılan köpük ve ateş tuğlalarının birbirlerinin birleşim yüzeylerini kapatacak şekilde dizilmesi bu noktalardaki termal mukavemeti arttırmaktadır. Ayrıca gövde de bulunan kanallar ile bağlantı sağlayan delikleri ve döküm için gerekli hava basıncının içeri verilmesini sağlayan deliklerde şablonun ağaç takozlardan şekillendirilerek kullanılması şablonun sökülmesinde büyük kolaylık sağlamaktadır. Takozlar donmuş astarın içinde kalıp daha sonra sinter işleminde yanarak kaybolmaktadır.

Gövde astarı, ana astar malzemesi, katkı malzemesi ve sudan oluşan üç bileşenli bir karışımdır. Bu bileşenlerin karışım oranı malzemelerin kullanım datalarına bakılarak ayarlanmalıdır. Mikser de hazırlanırken su diğer bileşenler iyice karıştıktan sonra konulmalıdır. Düşük nemli dökülebilir astar malzemeleri mikserde su ile karıştırıldığında ilk başta kuru görünmektedir. İlave su eklenmeden önce en az 2 dakika mikserin karıştırması beklenmelidir. Ayrıca kullanılacak suyun sıcaklığının 15-18 °C olması daha iyi sonuç vermektedir. Hazırlanan karışım 1-3 dakika arasında karıştırılarak dökülür. Karıştırma süresi maksimum 5 dakika yapılmalıdır. Daha uzun karıştırma sürelerinde astar malzemesi katılaşmaya başlayarak içerisindeki hava boşluklarının çıkması zorlaşabileceğinden etkin ve uzun ömürlü bir astar olmayabilir. Astar döküm işlemi esnasında en az iki adet kalem vibratör kullanılarak astarın şablon içerisinde yayılması sağlanmalıdır.

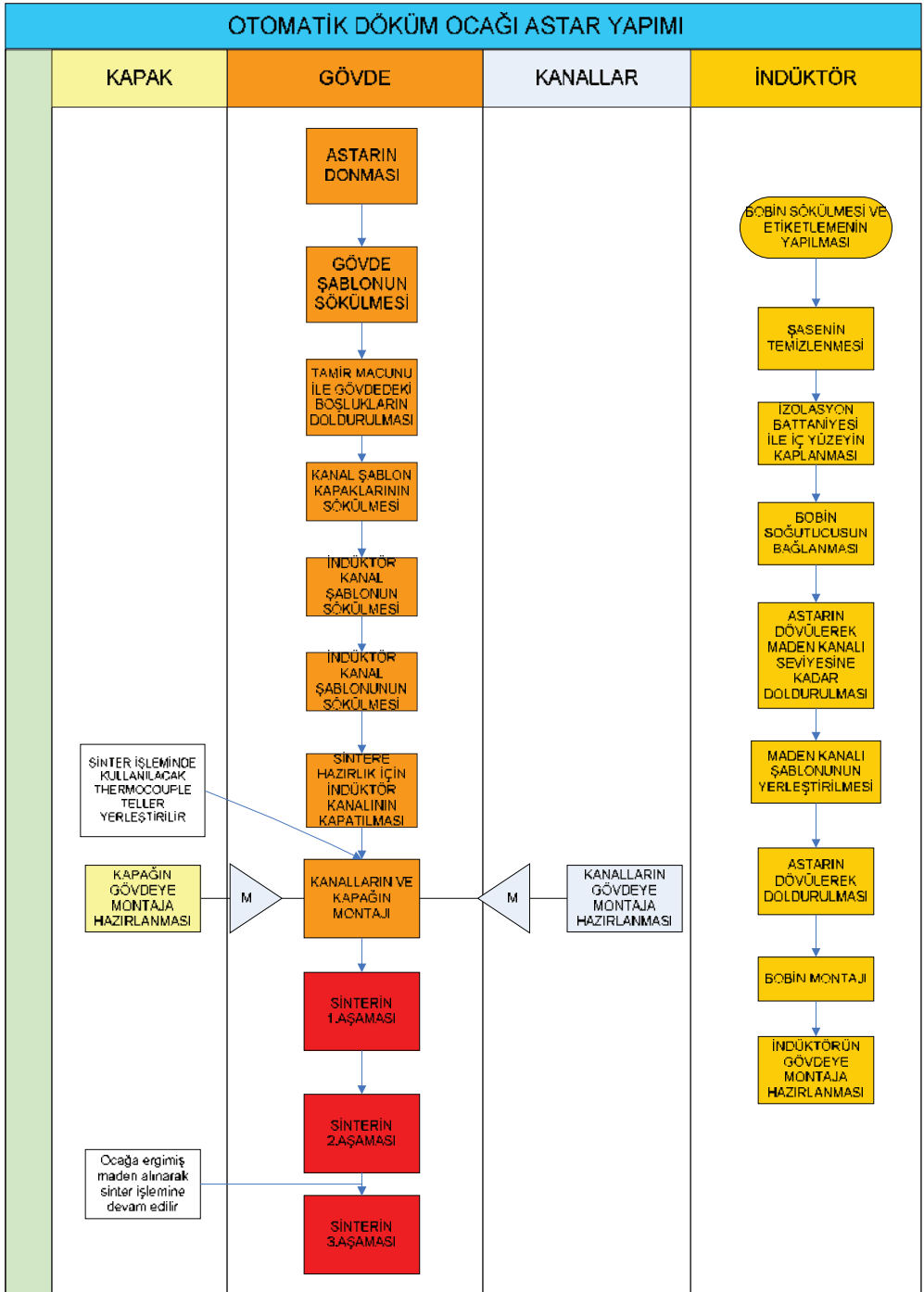
Kullanılan astar malzemesinin özelliğine bağlı olarak; kapak, kanallar ve gövde astarı dökümü yapıldıktan sonra kuruma esnasında astardan hidrojen gazı çıkışı gözlenebilir. Parlama patlama ihtimaline karşı her türlü yanıcı ve yakıcı maddeleri astar yapılan alandan uzaklaştırmak iş güvenliği açısından önemlidir. Çalışanların gazı solumaması için ortamın havalandırılması sağlanmalıdır. Tamamen kuruma gerçekleşene kadar çıkan gazların etkisi ile yüzeye çıkan astar malzemeleri alınıp, mastar yardımı ile yüzeyler düzleştirilmelidir. Astarın kürleşmesini bitirip tamamen katılaşması ortam sıcaklığına bağlı olarak 12 ila 24 saat arasında gerçekleşmektedir.

Kapak ile gövde arasına sızdırmazlığı sağlamak amacı ile yüksek sıcaklıklara dayanıklı conta konularak montaj edilmelidir.

İndüktör içerisinde bulunan maden kanalını oluşturacak metal şablonun yerleştirilmesi çok önemlidir. Teknik resimlerde belirtilen konumuna uygun bir şekilde yerleştirilmesi astar kullanım süresini direkt olarak etkileyen bir unsurdur.



Şekil 5. ODO Astar Yapımı Akış Şeması-1

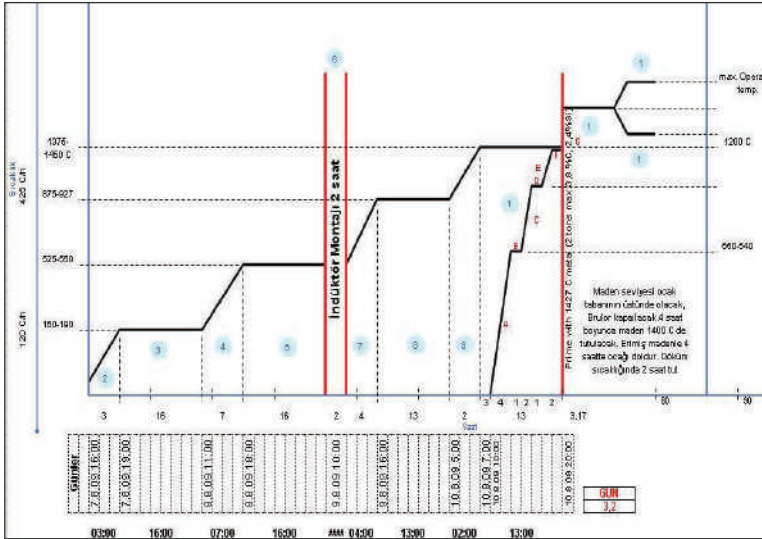


Şekil 6. ODO Astar Yapımı Akış Şeması-2

4. OCAK ASTARININ SİNTERLENMESİ

Otomatik Döküm Ocağında astar sinterleme prosesi verimlilik, maliyet ve çevre boyutu açısından en önemli adımdır. Ocakta kullanılan astar malzemeleri için önerilen sinterleme grafiklerine uyulması gerekmektedir. Sinterleme grafiklerini uygulayabilmek için ocağın çeşitli bölgelerine termokupllar yerleştirilmelidir. Burada yapılan astarın sinterlenmesi işleminde astarın maruz kaldığı sıcaklıkları takip edebilmek için 6 adet termokupl kullanılmıştır. Termokuplın telleri direkt alev görmeyecek şekilde indüktör kanalına, dolmuş ve döküm kanallarına ve gövdeye yerleştirilmiştir. Bu işlem için termokupl telinin uçları astarın üzerinden yaklaşık 1,5 mm kadar delik açılarak konulması gerekmektedir.

Ocak astarının sinterlenmesi esnasında astar malzemelerine ait sinterleme dataları kullanılarak ortak bir sıcaklık zaman grafiği elde edilir. Şekil 7'de örnek bir sinter grafiği verilmiştir. Eğer indüktör dövme astar kullanılarak yapıldı ise gövde deki astarın nemi tamamen giderilmeden indüktör bağlanmalıdır.



Şekil 7. Sinter Grafiği

Otomatik döküm ocağının üst küçük kapağına brülör bağlanarak ısıtılmaya başlanır. Dolayısıyla Otomatik döküm ocağının gövdesi diğer bölgelerinden daha çabuk ve fazla ısınacaktır. Otomatik döküm ocağı içerisindeki astar sıcaklığının homojen olması gerekmektedir. Otomatik döküm ocaklarında astarın homojen bir şekilde ısıtılarak sinterlenmesi yapılmadıysa çok kısa süreler içerisinde kanallardaki astarlarda sorun yaşanmakta olup tamir ve bakım işçilikleri artmaktadır. Üretimde kesintilerin yaşanmasına ve verimsizliğe neden olmaktadır. Bu sorunlar, ancak kanaldaki astarların kısa sürede yenilenmesi ile giderilebilmektedir. Ocak işletimi açısından çok sık astar yenilemek hem maliyet hem de verimsizlik olarak değerlendirilir. Kanallardaki homojen ısı dağılımı olmamasından dolayı yaşanan sinter problemini çözmek için dolmuş ve döküm kanallarına ilave olarak 1 metrelik borular bağlanmıştır. Bu borulara ocak seviyesinden 30 cm mesafede olan ve borunun açık ucuna doğru eğimli hava girişi yapılmıştır. Boruya hava verildikçe borunun içinden çıkan hava gövdedeki sıcak havayı vakumlayarak kanala doğru

çekip buradan dışarıya çıkması sağlanmıştır. Bu sayede kanallardaki astar sıcaklığı gövdedeki astar sıcaklığına getirilmiştir. Böylece otomatik döküm ocağı içerisindeki astar homojen bir sıcaklığa maruz kalarak olası sinterleme hatalarının önüne geçilmiştir.

Sinterleme işleminin son aşamasında otomatik döküm ocağının içerisine sıvı maden alınır. Astarı sinterlemek için otomatik döküm ocağına alınan sıvı madenin katılma sıcaklığının düşük olması yani ötektik noktaya yakın bir kimyasal kompozisyonda olması sinter verimliliğini arttıracaktır. Alınan sıvı maden otomatik döküm ocağında kullanılan en yüksek döküm sıcaklığından 50 °C üstünde olması gerekmektedir. Bu sıcaklıktaki sıvı maden 2 saat boyunca otomatik döküm ocağının içerisinde tutularak astar sinterleme işlemi tamamlanır.

5. SONUÇ

Otomatik Döküm Ocağının yeniden astarlanıp sinterlenmesi çok uzun süreler aldığından yeni astarın çok daha fazla kullanım ömrünün olması istenir. Astar ömrü ise kullanılan astar malzemesine, astarlama ve sinterleme işlemlerine ve kullanım şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Burada yapılan çalışmada ocak astar malzemesinin seçilmesinden astarlama ve sinterleme uygulamalarına yönelik geliştirilen yöntemler ve en önemlisi hazırlanan bu refrakterin doğru bir şekilde kullanılması sonucu astar ömrü % 20 uzatılmıştır. Ayrıca astar ömrünün uzaması sonucu atık miktarı ve doğal kaynak kullanımı azaltılmış, işçilik, enerji, zaman ve malzemenin tasarruf edilerek parasal kazanç elde edilmiştir.

İNDÜKSİYON OCAKLARI İÇİN MONOLİTİK NÖTR ASTAR

Lütfi ALTINTAŞ, Ali SESVER, Beyhan ÖZDEMİR

Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş.

ÖZET

İndüksiyon ocaklarında şekilli refrakterlerin uygulanmasının çok zor olması veya pratik olmaması nedeniyle monolitik refrakterler tercih edilmekte, bu sayede önemli örüm kolaylıkları sağlanmaktadır. Nötr astar harcı bu uygulamalarda son zamanlarda bazik astarlara karşı önemli avantajlar içermeleri nedeni ile tercih edilir hale gelmiştir. Nötr harç, asidik cüruf ve ortamlara karşı bazik astarlara göre daha yüksek dayanım göstermektedir. Ayrıca az sayıda ocağa sahip küçük dökümhanelerde çok farklı kalitelerin dökümünde ocak astarı olarak önemli dayanıma sahiptir. Bazik astar kullanıldığı durumlarda manganlı çelik veya paslanmaz çelik dökümlerinde bazik astardan doğacak zafiyetleri gidererek bu tür işletmelerin ürün çeşitliliklerinde hantallıktan kurtulmalarını sağlar.

Bu çalışmada indüksiyon ocağı monolitik nötr astarında en iyi performansı almak için gerekli olan dövme pratiği, sinterlenme düzeyi ve ısıtma grafiği belirlenmiş, refrakterlik derecesinin artırılması için ideal tane boyutu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *İndüksiyon ocağı, Nötr astar, Sinterlenme,*

MONOLITHIC NEUTRAL LAYER FOR INDUCTION FURNACE

ABSTRACT

Because shaped refractories are not practical and very difficult to apply; monolithic refractories are preferred for the induction furnaces. In this respect significant lining convenience is obtained. Lately in practices; neutral working lining mortars are preferred against basic working lining mortars due to their important advantages. Neutral lining mortars show higher resistance to acidic slag and environments comparing to basic mortars. In addition it has considerable resistance as a working lining for the foundries with few furnaces which makes casting for different qualities. It prevents the problems which could occur in situations where basic working lining mortars are used while producing manganese steel or stainless steel. Neutral lining mortars also avoids the clumsiness for the foundries producing different qualities.

In this study, ramming practice, sintering level and heating up curve is determined in order to have the best performance for the induction furnace monolithic neutral lining and ideal grain size is also fixed to increase the refractoriness level of the mortar.

Keywords: *Induction furnace, Neutral layer, Sintering*

1.GİRİŞ

Magnezya bazlı refrakter malzemeler, alaşımlı özel çelik, paslanmaz çelik ve manganlı çelik üretimleri gibi çok yüksek sıcaklık gereken uygulamalar için dayanıklı malzemelerdir. Ancak, yüksek termal genleşme ve düşük termal şok direnci özellikleri nedeniyle soğuma sırasında kılcal yüzey çatlaklarına maruz kalmaktadır. Bu çatlaklardan metal ve cüruf sızmaları olması halinde de refrakter astarın performansı düşmektedir ve indüksiyon ocağı için tehlikeli çalışma şartları oluşmaktadır.

Nötr astardaki spinel yapı, termal gerilimlere olan yüksek direnci sayesinde yüzeysel veya bünyeye doğru ilerleyen çatlakları önlemekte, cüruf veya metal penetrasyonua direnç göstermektedir.

İndüksiyon ocağında refrakter astarın performansını belirleyen asıl etkenler aşağıdaki gibidir.

- Üretim kalite çeşitliliği
- Uygulama pratiği (dövme ve ısıtma)
- Sinterlenme karakteristiği
- İn-situ spinel oluşumu
- Çalışma koşulları

2. DENEY METODU ve İNCELEMELER

Deneyisel çalışmada esas olarak sinterlenme karakteristiği üzerinde durulmuştur. Bu amaçla, astarın sinterlenme özellikleri, cüruf, metal ve gaz fazları ile olan ilişkileri değerlendirilmiştir. Sinterlenme özelliklerinde tam sinterlenmiş, yarı sinterlenmiş ve sinterlenmemiş astar oranları belirlenmiştir. Bunun yanında, in-situ spinel oluşumunun gerçekleşme durumunu görmek için taramalı elektron mikroskopunda mikroyapı incelemeleri yapılmıştır.

Tablo 1. Kullanılan Hammaddelerin Kimyasal Özellikleri

	Sinter Manyezit	W.F. Alümina	Kalsine Alümina
Hammadde Kodları	SM	WF	CA
% MgO	99.00		
% Al₂O₃		99.00	99,50
Tane Boyutu (mm)	0-1	0-6	0-0.1

Tablo 2. Deneme Reçeteleri

	1	2	3
(%) SM	15	15	15
(%) WF	80	75	70
(%) CA	5	10	15

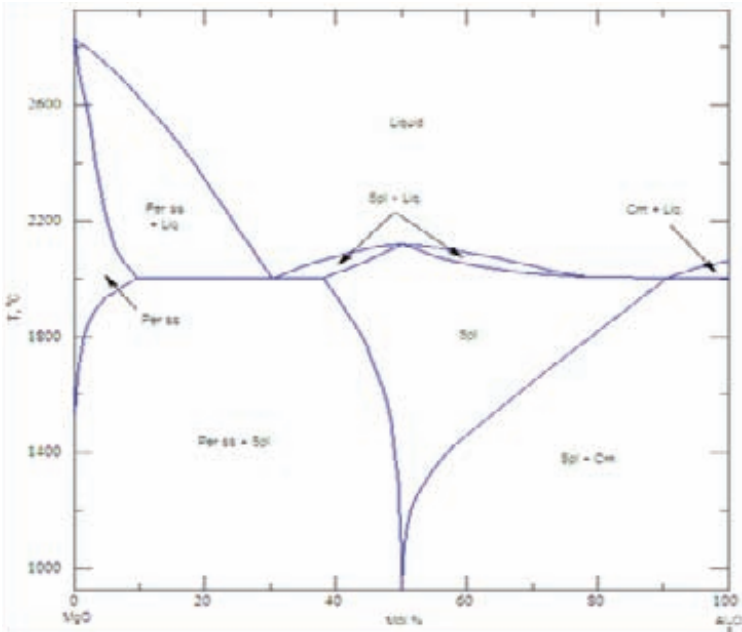
Tablo 3. Denemelerde Elde Edilen Kimyasal Özellikler

Kimyasal Analiz	Birim	1	2	3
MgO	%	14,49	14,84	14,65
Al ₂ O ₃	%	84,95	84,56	84,73
Fe ₂ O ₃	%	0,22	0,24	0,20
CaO	%	0,11	0,10	0,11
SiO ₂	%	0,08	0,08	0,10
Ateş Kaybı	%	0,14	0,17	0,20

Tablo 4. Denemelerde Elde Edilen Fiziksel Özellikler

Fiziksel Özellikler	Birim	1	2	3
Soğukta Basma Dayanımı (1650°C)	N/mm ²	20	16	15
Hacim Ağırlık (1650°C)	gr/cm ³	2,55	2,50	2,45
Termal Genleşme	%	2,0	2,5	3,0

Spinelleşme olayı, Şekil 1’de verilen MgO-Al₂O₃ faz diyagramında görüleceği üzere alümina ve manyezit katkılarının 1300°C sıcaklığın üzerinde reaksiyon yaparak MgAl₂O₄ spineli haline gelmesidir. Bu olay, sıcaklığa ve zamana bağlı olarak farklı şiddetlerde gerçekleşmektedir. Spinelleşme miktarı, sinterlenme ile direk orantılıdır. Bu nedenle, spinelleşmenin tam sinterlenmiş bölgede yoğunlaşması ve diğer bölgelerde nispeten zamana bağlı olarak gerçekleşmesi istenir. Şekil 1’de MgO-Al₂O₃ denge diyagramı verilmiştir.

**Şekil 1.** MgO-Al₂O₃ faz diyagramı

Deneyisel çalışmalarda harç numuneleri, 140x140x140 mm boyutlarında refrakter kalıplar içine dövülerek yerleştirilmiş ve 1650°C sıcaklıkta pişirildikten sonra, astar bloklar elde edilmiştir. Resim 1’de 1 numaralı deneme reçetesinden elde edilen astar blok görülmektedir.



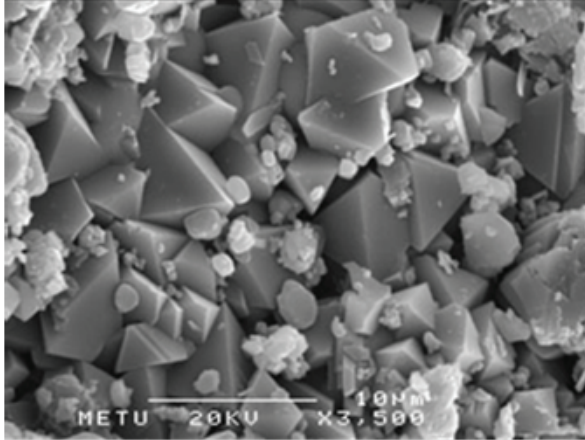
Resim 1. Nötr Harç (1650 °C’ta sinterlendikten sonra)

1650°C sıcaklıkta pişirilen astar blokları, ortadan ikiye kesilmiş, dış yüzeyden merkeze doğru gözlemler yapılmış ve aşağıdaki sinterlenme oranları çıkarılmıştır.

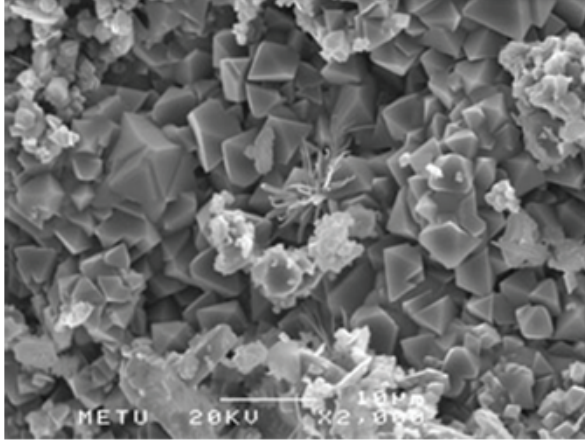
Tablo 5. Astar bloklarında gözlenen sinterlenme oranı

Sinterlenme	Birim	1	2	3
Tam sinterlenme oranı	%	20	25	30
Yarı sinterlenme oranı	%	45	50	55
Sinterlenmemiş oran	%	35	25	15

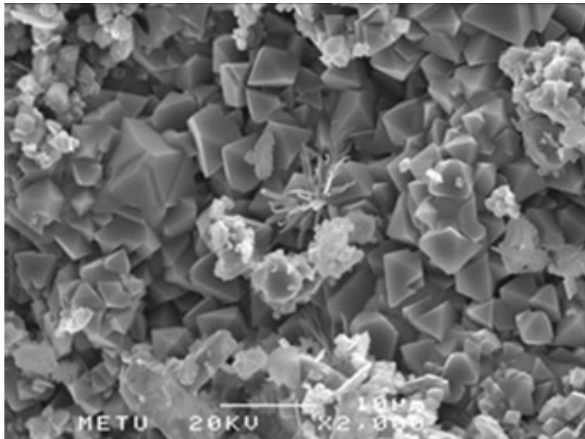
Tam sinterlemenin gerçekleştiği bölgenin SEM altındaki genel görüntüsü Resim 2’deki fotoğrafla tespit edilmiştir. Burada oldukça ileri düzeyde sinterlenmiş güçlü bir refrakter yapısının varlığı söz konusudur. Resim 3’de yarı sinterlenen bölgenin, Resim 4’de ise sinterlenmemiş bölgede spinelleşme ve buradaki zayıf ve reaksiyonu tamamlayamamış plakacıklar görülmektedir.



Resim 2. Tam sinterlenen pişme yüzeyinde spinelleşme (masif spineller)

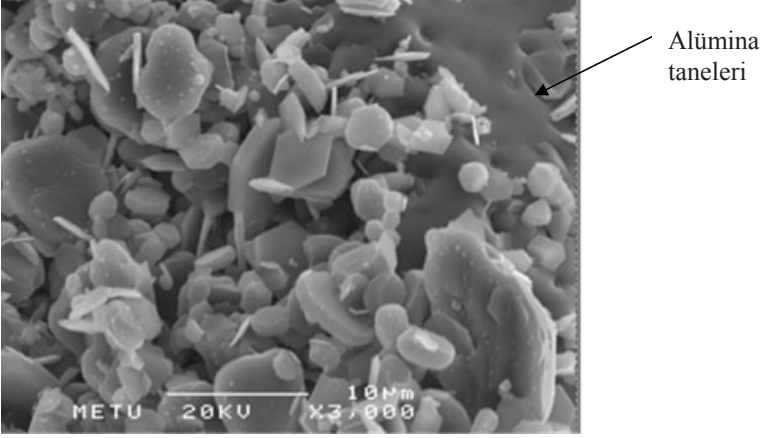


Resim 3. Yarı sinterlenen kesitte spinelleşme



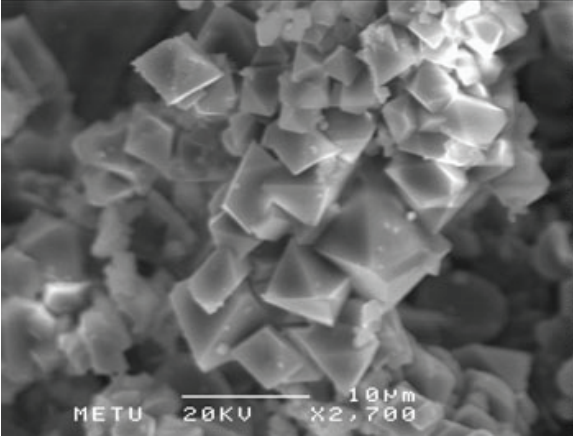
Resim 4. Sinterlenmemiş kesitte spinelleşme (zayıf ve reaksiyonu tamamlayamamış plakacıklar)

Resim 5’de tam sinterlenmiş bölgede matrisin genel görünümü verilmiştir. EDX taramasına göre matrisin tam sinterlenmiş halde olan alümina olduğu tespit edilmiştir.



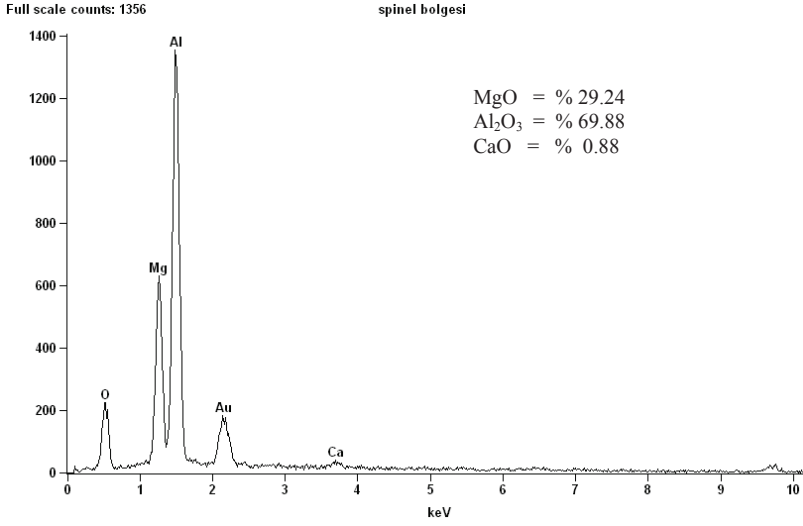
Resim 5. Tam sinterlenmiş alümina matris

Matrisde, alümina dışındaki temel unsur spinel olarak belirlenmiştir. Resim 6’daki fotoğraf refrakterin bu bölgesinde etkin bir spinelleşme olayının meydana geldiğini göstermektedir.



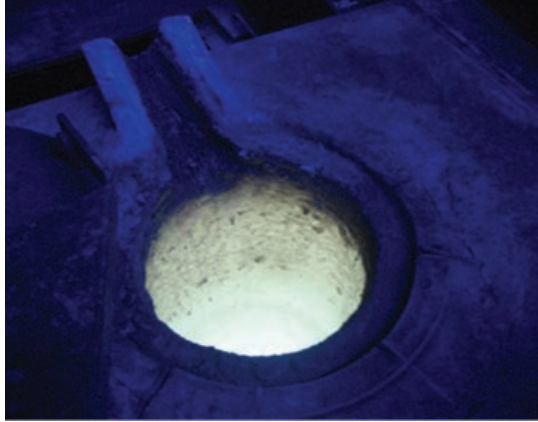
Resim 6. Spinel Kümesi

Kabuktan astarın içine doğru ilerlendiğinde refrakterin masif bir şekilde spinel yapısı sergilediği izlenmektedir. Spinelleşmiş matrise uygulanan EDX taramasında Şekil 2’deki spektrum elde edilmiştir. Kimyasal analiz değerleri ideal bir spinelleşme reaksiyonunun gerçekleştiğine işaret etmektedir.



Şekil 2. Spinel matrisde kaydedilen EDX grafiği.

Resim 7’de 3 tonluk indüksiyon ocağında yapılan nötr astar uygulamasının 110 dökümden sonraki görünümü verilmiştir.



Resim 7. Nötr Harç fiili çalışma görünümü

3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

- 1) Monolitik nötr harç üzerinde yapılmış olan bu sinterleşme ve mikro yapı çalışmasında harçların etkin bir sinterleşme ve spinelleşme sürecine girdiği anlaşılmaktadır. İncelenen bütün deneme parçalarında spinelleşme ve sinterleşme olaylarının farklı oranlarda olmak üzere gerçekleştiği görülmüştür.
- 2) Monolitik harcın çatlamaması için alınabilecek önlemlerin başında sinterleşme derinliğinin azaltılması için kalsine alümina tane boyutunun ve matris katkı oranının optimum verilerinin

tespiti gerekmektedir. Bu tespit, üretim kalite değişikliği sıklığı, ocak kapasitesi ve uygulama pratikleri dikkate alınarak müşteriler için farklılık içerebilir.

- 3) Deneme çalışmaları sonuçlarına göre optimum fiziksel özellikler, sinterleşme ve spinelleşme verileri dikkate alındığında, 1 nolu reçete daha başarılı görülmüştür. İşletme şartlarında sinterleşme, spinelleşme ve çatlak olayları gözlemlenerek kalsine alümina miktarı artırılabilir.
- 4) Spinelleşmenin öncelik kazanması, sinterleşme hızının düşürülmesi için özel katkıların kullanılması gerekebilir. Bu katkılar, spinelleşme süreci boyunca meydana gelmesi beklenen fiziksel genişleme ile sinterleşme reaksiyonları sırasındaki çekme gerilimlerini dengeleyebilecek nitelikte olmalıdır.
- 5) Reçetelerde ilave edilen MgO miktarı yeterli görülebilir. Bununla birlikte, sinterleşme sırasında oluşacak genişleme yeterli düzeye çıkamadığı takdirde MgO oranının biraz daha yükseltilmesi denenebilir. Sinterlenme hızı ve derinliği ile spinelleşmeyi kontrol altında tutabilmek için manyezitin tane boyu dağılımı üzerinde hassasiyetle durulmalıdır.

Mg-PSZ DÖKÜM YOLLUKLARININ ÖZELLİKLERİ

Yasemin DEMİRCİ¹, G. Müge LÜLE², Hasan BAĞLAMA², Volkan GÜNAY¹

¹TÜBİTAK-MAM, ²Anadolu Mühendislik Metalurji-Refrakter Sanayi ve Tic. Ltd. Şti.

ÖZET

Kısmen stabilize edilmiş zirkonya (PSZ) seramikleri, yüksek sıcaklık dayanımları, mukavemetleri ve termal şok dirençlerinin yüksek olmasından dolayı, özellikle demir-çelik sektöründe döküm yoluğu olarak yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Bu çalışmada, MgO ile stabilize edilen ZrO₂ (Mg-PSZ) seramiklerinde, mikroyapı-özellik ilişkileri incelenmiştir.

Mg-PSZ seramiklerine ait; yoğunluk, su emme, porozite, mukavemet, sertlik, ısıl genleşme katsayısı gibi özellikler ölçülmüş ve XRD, XRF ve SEM teknikleri kullanılarak yapısal özellikleri de ortaya konmaya çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Kısmen stabilize MgO-ZrO₂, Seramik prosesleri, demir-çelik endüstrisi

PROPERTIES OF Mg-PSZ FOUNDRY NOZZLES

ABSTRACT

Partially stabilized ZrO₂ (PSZ) ceramics are used as a casting nozzle because of high strength, temperature and thermal shock resistance especially in iron and steel industry. In this study, microstructure-property relationships of MgO stabilized ZrO₂ (Mg-PSZ) ceramics were investigated.

Mg-PSZ ceramics belong to density, water absorption, porosity, strength, hardness, thermal expansion coefficient were measured and XRD, XRF and SEM techniques were used to study the microstructure-property relationships.

Keywords: Partially stabilized MgO-ZrO₂, Ceramic processing, iron-steel industry

1. GİRİŞ

ZrO₂ esaslı seramikler sahip oldukları yüksek ergime sıcaklığı, mükemmel ısı ve korozyon direnci, düşük termal genleşme ve iletkenlik ile yüksek sıcaklıklarda iyonik iletkenlik gibi özellikleri nedeniyle günümüzde üzerinde en fazla araştırma yapılan ileri seramik malzemelerdendir, fakat ZrO₂ seramiklerinin kullanımı, soğumada 1200 ve 1000°C'ler arasında görülen tetragonal-monoklinik faz dönüşümü yüzünden imkansızdır [1]. Bu faz değişimi ile bünyede %4 oranında hacim artışının sebep olduğu yüksek oranda çatlaklar oluşur. Bu çatlaklar mekanik özellikleri çok kötü yönde etkilediği gibi bazen sinterlenen seramik malzemenin parçalanmasına sebep olabilir.

ZrO₂, 3 farklı polimorfa sahiptir: düşük sıcaklıklarda monoklinik (m), orta sıcaklıklarda tetragonal (t) ve yüksek sıcaklıklarda kübik (k) formda yer almaktadır. ZrO₂ yapısında hangi polimorfun bulunacağı, sıcaklığa ve basınca bağlıdır. Atmosferik basınçta m-faz 1170°C'ye kadar kararlıdır.

Bu sıcaklıkta m-faz, t-faza dönüşür ve oluşan t-faz, 2370 °C'ye kadar kararlıdır. 2370°C'den ergime sıcaklığı olan 2680°C'ye kadar ise ZrO₂, k-faz şeklinde bulunur. Bu dönüşümler tersinir karaktere sahiptir [2]. Sinterleme sonrası soğutma işleminde t-m faz dönüşümüyle meydana gelen hacim artışının (%8) neden olduğu hasar, saf ZrO₂ parça üretimini imkansız hale getirir. Bu nedenle ZrO₂'nin bütün mühendislik uygulamaları, kısmen veya tamamen stabilize edilmiş bir mikroyapıya ihtiyaç duyar.

Kısmen stabilize edilmiş ZrO₂ esaslı seramiklerde en fazla araştırmaya konu olmuş malzeme, MgO ile kısmen stabilize edilmiş ZrO₂'dir. MgO ile kısmen stabilize edilmiş ZrO₂'de kullanılan MgO diğer stabilize edici oksitlere (CaO, Y₂O₃, vs.) göre daha ucuzdur ve bol bulunur. Bu malzeme, üstün termal ve mekanik özelliklere sahiptir [3]. Bütün bu özellikleri belirleyen temel etken ise, malzemede bulunan fazlar ve bunların oranlarıdır. Örneğin; m-ZrO₂, iyi bir elektronik iletkenidir. t-ZrO₂, üstün mekanik özelliklere sahipken; k-ZrO₂ ise özellikle yüksek sıcaklıklarda mükemmel bir iyonik iletken malzemedir. Genel olarak MgO oranı %2-8 arasında kullanılmaktadır. Kısmen stabilize edilmiş zirkonya ayrıca tetragonal zirkonya polikristal olarak ta adlandırılmaktadır. Genel olarak bu tür PSZ %8 mol (ağırlıkça %2.77) MgO içermektedir [4].

Kısmen stabilize zirkonya da mikroçatlak, kübik faz ve monoklinik (veya tetragonal) arasındaki termal genleşme farkına dayanmaktadır. Termal genleşme katsayısı monoklinik form için 1200°C'ye kadar $6.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, kübik form için $10.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 'dir. Bu farklılık çatlakların enerjisinin etrafa dağılılarak mikroçatlaklar oluşumuna sebep olmaktadır. İndirgenmiş stres açıklaması ise; tetragonal- monoklinik dönüşüm sıcaklığı olan 1000°C üzerinde sıcaklık uygulamasına dayanmaktadır. PSZ yüksek sıcaklık gerektiğinde kullanılmaktadır. Düşük termal genleşme katsayısı düşük ısı kaybını sağlamakta; yüksek ergime noktası ise stabilize zirkonya refrakterlerinin $\geq 2200^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda sürekli veya aralıklı olarak nötr veya oksidik atmosferde kullanımını sağlamaktadır. 1650°C'den daha yüksek sıcaklıklarda karbon ile temasında zirkon zirkonyum karbüre dönüşmektedir.

Zirkonya çoğu metal tarafından ısıtılmamakta ve curufun olmadığı durumda mükemmel bir pota malzemesidir. Genelde alaşımlı çeliklerin ve soy metallerin ergitilmesinde kullanılmaktadır. PSZ refrakterleri ferrit uygulamaları için ayarlayıcı plaka olarak, uçak endüstrisinde türbin kanatlarında kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR

Bu çalışmada ticari olarak bulunan ve Şekil 1'de gösterilen, kısmen stabilize edilmiş zirkonya döküm yolluklarında mikroyapı-özellik ilişkileri incelenmiştir. PSZ seramiklerde yoğunluk, su emme, porozite, sertlik, ısıl genleşme katsayısı özellikleri ölçülmüş ve XRD, XRF ve SEM teknikleri kullanılarak yapısal özellikleri de ortaya konmaya çalışılmıştır.



Şekil 1. Mg-PSZ döküm yollukları

Mg-PSZ seramiklerinde Arşimed yöntemine göre yoğunluk, su emme ve porozite değerleri ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Mg-PSZ döküm yollukları yoğunluk, su emme ve porozite değerleri

	Yoğunluk [g/cm ³]	Su Emme [%]	Porozite [%]
Mg-PSZ-3	3.92	1.84	9.03
Mg-PSZ-17	5.28	0.48	2.51
Mg-PSZ-18.5	4.75	3.27	15.5
Mg-PSZ-A	5.56	0.35	1.93

Tablo 1’de görüldüğü gibi yoğunluk değerleri 3.92 ile 5.56 g/cm³, arasında değişmektedir. Burada farklı üreticiden alınan ve farklı oranda MgO içeren seramiklerin değerleri verilmiştir ayrıca her üretici farklı sinterleme sıcaklığı ve süresi uygulamaktadır. Yoğunluk değerlerinin arzu edildiği aralık 5.2 g/cm³ ve üzeri olmasıdır.

Mg-PSZ seramiklerinin SHIMADZU marka XRD-6000 cihazında faz tayinleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 2’de verilmiştir. XRD sonuçlarına göre m-ZrO₂ ve kübik magnezyum zirkonyum oksit fazları belirlenmiştir.

Tablo 2. Ticari döküm yollukları XRD sonuçları

	Bulunan Fazlar
Mg-PSZ-3	1. Baddeleyite (4-4-4339) – ZrO ₂ MONOKLİNİK 2. Magnesium Zirconium Oxide (4-2-636) – Mg _{0.2} Hf _{0.8} O _{1.8} KÜBİK
Mg-PSZ-17	1. Baddeleyite (37-1484) – ZrO ₂ MONOKLİNİK 2. Magnesium Zirconium Oxide (54-1266) – Mg _{0.13} Zr _{0.87} O _{1.87} KÜBİK
Mg-PSZ-18.5	1. Baddeleyite (37-1484) – ZrO ₂ MONOKLİNİK 2. Magnesium Zirconium Oxide (54-1266) – Mg _{0.13} Zr _{0.87} O _{1.87} KÜBİK
Mg-PSZ-A	1. Baddeleyite (4-4-4339) – ZrO ₂ MONOKLİNİK 2. Magnesium Zirconium Oxide (54-1266) – Mg _{0.13} Zr _{0.87} O _{1.87} KÜBİK

Tüm ticari ürünlerde aynı fazlar tespit edilmiş olup, üretilmesi planlanan ürünlerde de bu fazların oluşturulması için uygun kompozisyon ve sinterleme sıcaklıkları seçilmesi gerekmektedir.

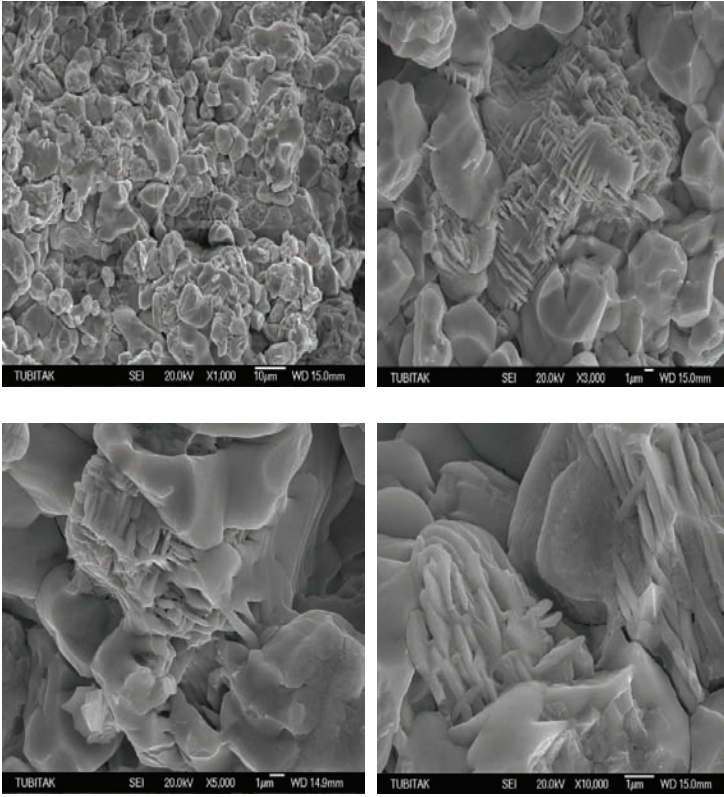
Elementel analiz sonuçları Philips PW-2404 marka X-Işını Floresan Spektrometre cihazında gerçekleştirilmiş olup bulunan fazlar Tablo 3’de belirtilmiştir.

Tablo 3. Ticari döküm yolluklarında bulunan oksitlerin XRF sonuçları

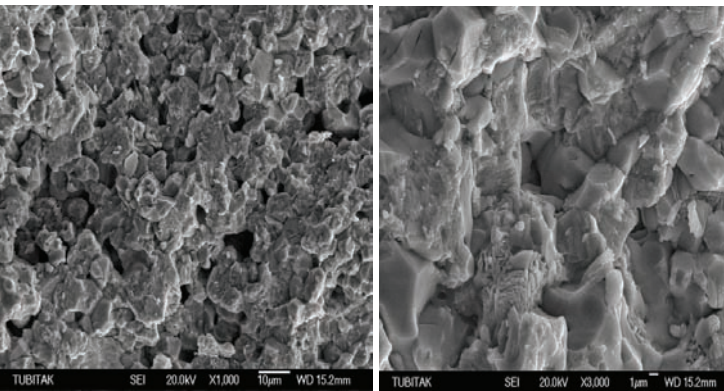
Numune	Mg-PSZ-3	Mg-PSZ-17	Mg-PSZ-18.5	Mg-PSZ-A
Al₂O₃	0,438	1,374	0,977	0.976
CaO	0,365	0,256	0,162	0.120
Fe₂O₃	0,504	0,289	0,097	0.110
HfO₂	1,539	1,977	1,953	1.742
MgO	8,084	3,414	3,512	4.560
SiO₂	3,155	1,031	0,534	1.439
TiO₂	0,124	0,213	0,227	0.329
Y₂O₃	0,159	0,281	0,268	
ZrO₂	84,665	90,909	92,073	90.700

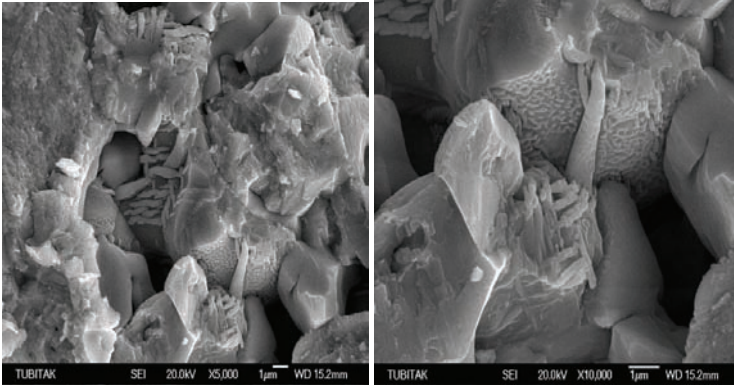
Tablo 3 incelendiğinde, ticari ürünlerde genellikle, ZrO₂ değeri olarak, (ZrO₂ + HfO₂) olarak verilmektedir. Ticari ürünlerde sadece MgO değerleri değişmekte bu durumda farklı üreticilerin farklı oranlarda kullanımından kaynaklanmaktadır.

Mg-PSZ seramiklerinin kırık yüzey mikroyapıları JEOL JSM-6335 F Model elektron mikroskopunda incelenmiş olup Şekil 2 - Şekil 5 'de gösterilmiştir.

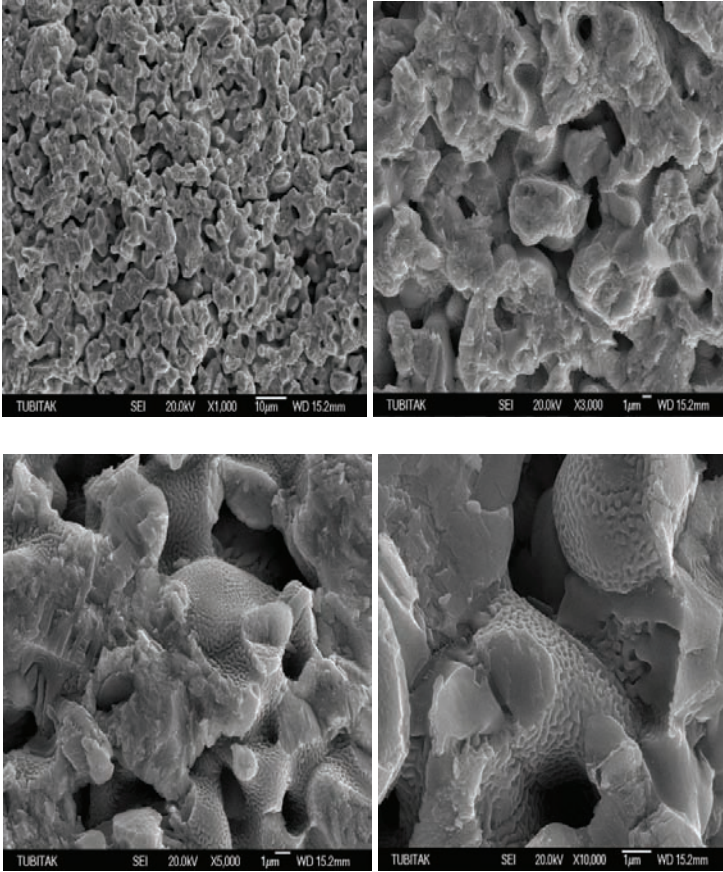


Şekil 2. Mg-PSZ-3 numaralı numuneye ait kırık yüzey mikroyapı görüntüsü

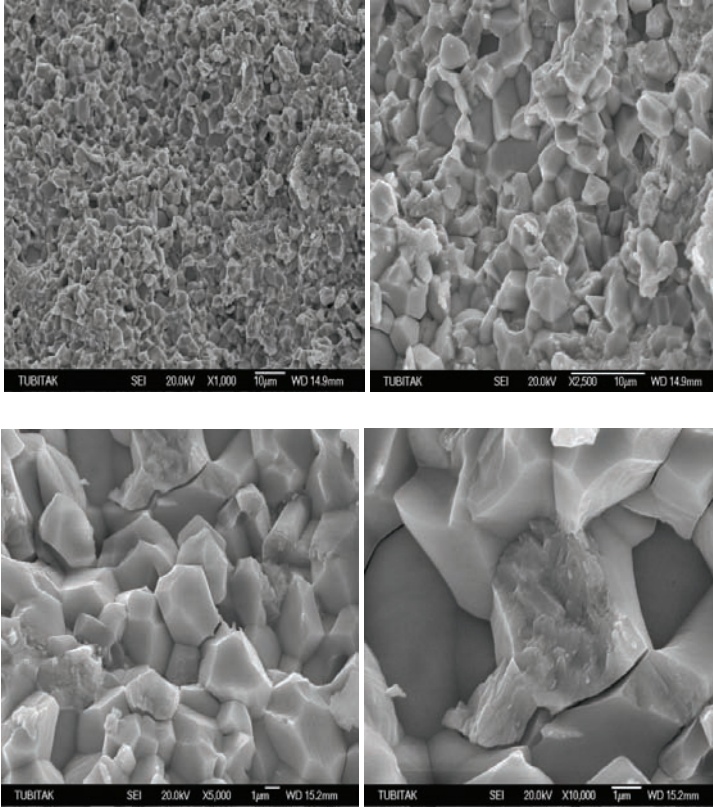




Şekil 3. Mg-PSZ-17 numaralı numuneye ait kırık yüzey mikroyapı görüntüsü



Şekil 4. Mg-PSZ-18.5 numaralı numuneye ait kırık yüzey mikroyapı görüntüsü



Şekil 5. Mg-PSZ-A numaralı numuneye ait kırık yüzey mikroyapı görüntüsü

Numune mikroyapıları incelendiğinde, tüm ürünlerde farklılıklar olduğu gözlemlenmektedir. Özellikle sistemde oluşan kübik magnezyum zirkonyum oksit – ($Mg_{0.13}Zr_{0.87}O_{1.87}$) fazının şekilleri farklı olmaktadır. Bazı ürünlerde bu oluşum, ZrO_2 tanelerinin üzerinde ve buruşmuş deri görüntüsü verirken, bazı ürünlerde ZrO_2 taneleri arasında ve uzun çubuklar şeklinde yapılar olarak çıkmaktadır. Bu durumun, sinterleme sıcaklıkları ve sisteme ilave edilen MgO miktarı ve diğer oksitlere bağlı olduğu düşünülmektedir. Bu konunun anlaşılması için çalışmalar devam etmektedir. Mikroyapısal anlamda en yoğun numune A numunesi olarak ortaya çıkmaktadır ve diğer numunelerde görülen taneler arası küçük boyutlu gözenekler bu numunede görülmemektedir.

Mg-PSZ seramiklerine 1 kg yük uygulanarak ölçülen Vickers sertlik sonuçları Tablo 4 olarak verilmektedir.

Tablo 4. Ticari döküm yollukları Vickers sertlik değerleri

	Vickers Sertlik [HV]
Mg-PSZ-3	433
Mg-PSZ-17	659
Mg-PSZ-18.5	475
Mg-PSZ-A	541

En yüksek sertlik değeri beklendiği gibi yoğunluğu en yüksek olan A numunesinde ölçülmüştür. İkinci olarak 17 numaralı numunede ölçülmüş ve burada da mikroyapı incelendiğinde gözenekleri daha az olan numune olduğu görülmektedir.

Ticari ürünlerin şekilleri Şekil 1’de görüldüğü gibi düzgün olmayan bir formdadır ve bunlardan eğme numunesi almakta zorluklar yaşanmasına rağmen alınan numunelerde 3 noktalı eğme deneyleri yapılmış ve sonuçlar Tablo 5’te verilmiştir.

Tablo 5. Ticari döküm yollukları 3-nokta eğme sonuçları

	σ [MPa]
Mg-PSZ-3	32
Mg-PSZ-17	164
Mg-PSZ-18.5	103
Mg-PSZ-A	132

Eğme mukavemetleri, mutlak değer olarak değil kıyaslama olarak daha anlamlıdır. Burada da gözlenen, yoğunluğu yüksek, gözenek miktarı daha az olan numunelerde beklendiği gibi mukavemet değerleri de daha yüksek olmaktadır. Burada ilginç olan özellikle 3 numaralı numunede ölçülen değerlerin çok düşük olmasıdır. Bu değer için karar vermeden önce daha fazla sayıda numuneden testlerin yapılmasında fayda vardır.

1000°C’de ısıl genleşme katsayısı ölçüm sonuçları Tablo 6’daki gibidir. Isıl genleşme katsayıları karşılaştırıldığında nozüllerin benzer ısıl genleşme özelliği gösterdiği görülmekte olup değerler birbirine yakın ölçülmüştür. Bu değerler, kullanım alanında tercih edilen değerler olup, üretilen sistemlerde baz teşkil etmektedir.

Tablo 6. Ticari döküm yollukları ısıl genleşme katsayısı sonuçları

	$1/K \times 10^{-6}$
Mg-PSZ-3	7.7241
Mg-PSZ-17	7.3518
Mg-PSZ-18.5	7.4532
Mg-PSZ-A	7.2888

3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu bildiride konu olan ve demir-çelik alanında kullanılan Mg ile kısmen stabilize edilmiş zirkonya (Mg-PSZ) seramik yolluklarına ait mekanik ve fiziksel özellikler belirlenerek demir-çelik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan MgO ile kısmen stabilize edilen ZrO₂ (Mg-PSZ) seramiklerinin özellikleri ortaya konmuş ve yapılan üretim çalışmaları için temeller oluşturulmuştur.

Mg-PSZ seramiklerinde MgO oranı ağırlıkça %2-8 arasında değişmekte olup genellikle %2-4 arasındaki MgO oranları tercih edilmektedir. Bu tür seramiklerde k-ZrO₂ (baddelite) ve magnezyum zirkonyum oksit (Mg_{0.13}Zr_{0.87}O_{1.87}) fazların oluşumu gözlenmiş ve uygun termal

genleşme katsayıları için bu fazların sistemde bulunmaları gerekmekte olup, ısıl genleşme katsayıları $7 \times 10^{-6}/K$ civarında olmaktadır.

Yoğunluk değerlerinin $4,8 \text{ g/cm}^3$ 'ten daha fazla olması, genellikle 5 g/cm^3 üzerinde olması beklenmektedir. Bu değerler döküm yolluğunun nerede ve kaç döküm için kullanılacağı ile direkt alakalıdır.

KAYNAKLAR

1. Stevens, R., "Zirconia and Zirconia Ceramics", Magnesium Electron Ltd., Manchester, 1986.
2. Lee, W.E., Rainforth, W.M., "Ceramic Microstructures: Property Control by Processing", Chapman & Hall, London, 1994.
3. Reckziegel, A., "Properties and Applications of Advanced Zirconia Ceramics", Ceramic Forum Int., 63, 7/8, 378-385, 1986.
4. Hannink, R.H.J., "Microstructural Development of sub-Eutectoid Aged MgO-ZrO₂ Alloys", J. Mat. Sci., 18, 2, 457-470, 1983

ALUMİNA BAZLI NİTRÜR BAĞLI DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER

Özgür Kadir BİRBEN¹, Çağatay DURMUŞ¹, Ö. Serdar ÖZGEN²

¹Metamin Mümesillik Sanayi ve Tic. A.Ş., ²İstanbul Teknik Üniversitesi

ÖZET

Son yıllarda, nitrür bazlı seramiklerin uygulamalarının artmasıyla birlikte Sialon, silisyum nitrür, alüminyum nitrür ve titanyum nitrür vb.' ne olan ilgide artış gözlenmektedir. Si₃N₄ içerisinde Al₂O₃' ün katı solüsyonu olarak da adlandırılabilir olan SiAlON ise bunların içinde daha fazla pay almaktadır. Eriyik metal ile cüruf korozyonuna ve alkalilere karşı az ıslanabilirliği sayesinde gelişen direnci refrakter malzemelerde kullanımını hızla geliştirmiştir. Bu çalışmada; SiAlON katkılı Alumin-Spinel yapısında, farklı miktarlarda SiAlON ilavesinin sinterleme koşulları ve malzeme özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. SiAlON, alumina-spinel içerisine farklı oranlarda eklenmiş, bağlayıcı olarak çimento kullanılmıştır. Çalışılan dökülebilir malzemelerin mikroyapısal, fiziksel ve kimyasal özellikleri; Görünür Porozite, Hacim Ağırlığı, Soğukta Basma Mukavemeti, x-ışını difraktometresi, ultrasonik test metodu ve cüruf testi ile belirlenmiştir. Dökülebilir malzeme özelliklerindeki gelişmeler analiz edilmiş ve optimum SiAlON katkıları araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Sialon, Silisyum nitrür, Dökülebilir alumina refrakter, Spinel, Çimento

ALUMINA BASED NITRIDE BONDED CASTABLE REFRACTORIES

ABSTRACT

For more than twenty years a constantly increasing interest in nitride, sialons, boron, aluminium and titanium nitride has been observed. Sialons, being the solid solutions of Al₂O₃ in Si₃N₄ are becoming more and more popular. Limited wettability of Sialons by molten metals and their resistance to corrosion by slag and alkalis is the reason for growing interest in the applications as a component of refractory material formulations for metallurgy. In this study the influence of SiAlON added to mixture in different quantities on sintering conditions and the main properties of SiAlON added Alumina-Spinel bodies were investigated. The SiAlON was added to alumina-spinel in different amounts (wt.%). Cement was used as the binder. Microstructural, physical and chemical properties of the studied castables were examined by Appearing Porosity, Bulk Density, Cold Crushing Strength, X-ray diffractometer, ultrasonic testing methods and slag tests. The improvement of properties in castables were analysed and SiAlON additions are tried to be optimised.

Keywords: Sialon, Silicon Nitride, Castable Alumina Refractory, Spinel, Cement.

1. GİRİŞ

Yaklaşık 40 yıldır nitrür bünyelerin hazırlanışı ve teknik uygulamaları üzerine yoğun araştırmalar yapıldı. Bu malzemelere ait sonuçlarda hepsinin içinde en ilgi çekenleri; mükemmel mekanik özellikleri, yüksek oksidasyon dirençleri, yüksek korozyon dirençleri, termal şok vb.

dirençleriydi. [1], [2]

Silikon nitrür'e adanan yoğun araştırmalar genel adı "SiAlON" olan oksinitrit bünyenin eldesiyle sonuçlandı. Bu grubun temel bünyesi β - Si_3N_4 üzerinden oluşan β -SiAlON ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$)'dur. Burada nitrojen atomları kısmen oksijen atomlarıyla, silikon atomları da alüminyum atomlarıyla yer değiştirir. [5], [7]

Sialonların mekanik özellikleri sinterlenmiş silikon nitrürden daha gelişmiş olduğu yapılan araştırmalar sonucu belirlenmiştir. Tablo.1' de SiAlON seramiklerin Si_3N_4 ile özelliklerinin karşılaştırılması yer almaktadır [8].

Tablo 1. SiAlON ve Si_3N_4 seramiklerin özelliklerinin karşılaştırılması

Özellik	Birim	Si_3N_4 (izostatik pres)	Sialon
Hacim Ağırlığı	(g/cm ³)	3,20	3,12-3,25
Kırılma Muk. 25 °C 1200 °C	(MPa)	700-1000	600-960
	(MPa)	300-600	300-900
Young Modülü	(kg/cm2)	300	280
Termal İletkenlik Kats.	W/Mk ⁻¹ (20 °C)	25-40	10
Termal Genleşme Kats.	(20-1000 °C) 10 ⁶ K ⁻¹	2,5-4,0	3,0
Termal Şok Kritik Sıc.	K	400-500	500

Ancak, nitrür seramiklerin uygulama alanları sınırlıdır. Bunun nedeni de göreceli olarak yüksek maliyet ve en yüksek parametrelerde yoğunluk gibi özel teknolojik toz hazırlama sorunlarıdır. Sonuç olarak araştırmalar daha ekonomik teknolojiler ve sialon taşıyıcı bünyeler üzerinde sürdürülmektedir. [4], [9]

Bu çalışmada amaç, Alumina bazlı dökülebilir refrakterlerin genel refrakterlik özellikleri üzerinde SiAlON ilavesinin etkilerinin gözlenmesi ve genel refrakterlik özelliklerinin daha da geliştirilmesidir. [6], [10]

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri

β -SiAlON

Deneylerde kullanılan β -SiAlON tozunun X-Işını Difraksiyonu ile elde edilmiş faz analizi şöyledir:

- Ana faz : β -SiAlON
- İkincil faz : α - Al_2O_3
- Diğer fazlar : SiO_2 ve O'-SiAlON

Tablo 2. Deneylerde kullanılan β -SiAlON tozunun kimyasal ve fiziksel özellikleri

Kimyasal Bileşim (%)			
N ₂	21		
O ₂	19		
Si	30		
Al	25		
Fiziksel Özellikler			
Hacim Ağırlığı (gr/cm ³)	3.2		
Özgül Yüzey Alanı (m ² /gr)	1.8		
Termal İletkenlik Katsayısı (W/m°C)	250°C	1000°C	
	1.07	0.93	
Termal Genleşme Katsayısı (K ⁻¹)	0-600°C	600-1000°C	1000-1400°C
	3,60.10 ⁶	4,50.10 ⁶	5.10 ⁶
Özgül Isı (J/kgK)	100°C	400°C	1000°C
	649	529	716

- Yüksek sıcaklık sertliği,
- 1600°C 'den yüksek sıcaklıklarda kararlılık,
- Sıvı cürüflara karşı yüksek direnç,
- Demir oksit içeren cürüflara karşı düşük afinite,
- Düşük ısı genleşme katsayısı,

Tabular Alumina

Tabular alumina taneleri iri α -alumina kristal yapısı, büyük oranda kapalı porozite ve çok az miktarda görünür porozite ile düşük su emme özelliklerine sahiptir. Tabular alumina, mikro yapısı ve por boyut dağılımı özellikleriyle yüksek termal şok dayanımı da sağlamaktadır. [11]

Tablo 3. Deneylerde kullanılan tabular aluminanın kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri

Kimyasal Analiz (%)	
Al ₂ O ₃	>99.4
Na ₂ O	<0.40
CaO	<0.08
SiO ₂	<0.06
Fe ₂ O ₃	<0.03
Fiziksel Özellikler	
Özgül Ağırlık (gr/cm ³)	>3.50
Görünür Porozite (%)	<5.00
Su emme (%)	<1.43

Reaktif Alumina

Reaktif alumina çok ince taneli ve düşük sodalı alumina sınıfına girmektedir. Çok ince taneli reaktif alumina büyük yüzey alanına sahiptir ve ince kristalli yapısı ile sinterleşme sırasında yoğunlaşmayı teşvik ederek sinterlenmeyi hızlandırır. Reaktif aluminaların ince taneli yapısı, tanelerin paketlenme özelliğini de geliştirmektedir. [11]

Tablo 4. Deneylerde kullanılan reaktif alüminanın kimyasal bileşimi ve özgül yüzey alanı.

Kimyasal Analiz (%)	
Al ₂ O ₃	99.80
Na ₂ O	0.35
Fe ₂ O ₃	0.02
SiO ₂	0.01
CaO	0.02
Özgül yüzey alanı (m ² /gr)	
	2.72

Çimento

Çimento dökülebilir refrakterlerde bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Yüksek refrakterliğe sahip karışımlarda genellikle %70 - 80 Al₂O₃ 'lı çimentolar kullanılmaktadır. Düşük ve çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerde CaO oranının düşmesiyle birlikte düşük sıcaklıkta ergiyen fazların miktarı azalır ve böylece malzemenin yüksek sıcaklıktaki performansı artar. [11]

Tablo 5. Deneylerde kullanılan çimentonun kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri

Kimyasal Analiz (%)	
CaO	26-30
Al ₂ O ₃	69-71
Na ₂ O	0.30
SiO ₂	0.30
Fe ₂ O ₃	0.20
MgO	0.40
Tane boyutu	
-45 mikron	82 (%)

Spinel

Düşük termal genişleme, yüksek termal şok direnci, cüruf korozyonuna karşı yüksek dayanım, ve kimyasal kararlılık magnezya-alümina spinel malzemelerin karakteristikleridir.

Tablo 6. Deneylerde kullanılan spinelin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri

Kimyasal Analiz (%)	
Al ₂ O ₃	74.0
MgO	20.5 – 24.0
Fe ₂ O ₃	0.15
SiO ₂	0.10
CaO	0.24
Na ₂ O	0.09
Fiziksel Özellikler	
Özgül Ağırlık (g/cm ³)	3.3
Görünür Porozite (%)	1.8
Su Emme (%)	0.5 – 0.8

Tablo 7. Kullanılan Hammaddelerin “Malvern Mastersizer 2000” cihazında lazer yönetimiyle elde edilmiş d(0.5) değerleri aşağıdadır.

HAMMADDE	d (0.5) μ m
SiAlON	22
Spinel-1	4,5
Spinel-2	790
Spinel-3	306
Çimento	13,0
Reaktif Alümina	3,8
Tabular Alümina-1	14,7
Tabular Alümina-2	70,5

2.2 Çalışmada Kullanılan Karışımlar ve Yapılan Testler

Hazırlanan 4' lü deney grubundaki karışımlarda SiAlON içermeyen baz karışımla kıyaslamalı olarak % 5 – 10 – 25 SiAlON ilaveli 3 karışım denenmiştir. SiAlON içeriğinin artırıldığı oranda tabular alümina içeriği azaltılmıştır.

Tablo 8. SIAL-00 / 01 / 02 / 03 Karışımları

(%)	SIAL-00	SIAL-01	SIAL-02	SIAL-03
Tabular Alumina	68	63	58	43
Spinel	14	14	14	14
Reaktif Alumina	13	13	13	13
Çimento	5	5	5	5
SiAlON	0	5	10	25

Tablo 8.' de kayıtlı karışımlardan Görünür Porozite-GP, Hacim Ağırlığı-HA testleri, Soğukta Basma Mukavemeti-SBM ölçümleri, 110 °C - 1000 °C ve 1500 °C sıcaklıklarda sinterleme için gerekli adetlerde 50x50x50 mm ölçülerinde küp numuneler döküm yoluyla şekillendirilmiştir. Dökülen numuneler 24 saat kalıp içerisinde ilk mukavemetlerini aldıktan sonra kalıptan çıkartılarak 110 °C / 18 saat, 1000 °C / 2 saat ve 1500 °C / 2 saat olacak şekilde ısı işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen numuneler, TS 4633 EN 993-1 Standardına göre suda kaynatma yöntemiyle Görünür Porozite-GP (%), Hacim Ağırlığı-HA (g/cm³) ve ASTM C-133 Standardına göre de Soğukta Basma Mukavemeti-SBM (kg/cm²) testlerine tabi tutulmuştur.

Ayrıca Tablo 8.' de yer alan her bir test grubu için, küp numunelerle aynı laboratuvar şartlarında, içlerinde 25x25x25 mm ölçülerinde silindirik boşluk bulunan, dış ölçüleri 50x50x50 mm ebatlarında olan 2' şer adet cüruf testi numuneleri de hazırlanmıştır. Test sıcaklıkları 1500 °C ve 1600 °C olarak belirlenmiştir. Testlerde Tablo 9.'da kimyasal analizi verilen pota cüruf tozu kullanılmıştır ve her numunenin içersindeki boşluğa uygun miktarda ve eşit ağırlıkta cüruf doldurulmuştur. Tüm cüruf testleri normal atmosferde gerçekleştirilmiştir.

Tablo 9. Cüruf Deneylerinde Kullanılan Cürufunun Kimyasal Analizi

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	C/S
%	8.7	12.8	36.9	22.1	0.5	1.4	0.8	0.4	4.1	2.9

2.3 Sonuçlar

Bu karışımlardan hazırlanan numunelere uygulanan fiziksel test sonuçları aşağıda verilmiştir.

Fiziksel ve Mekanik Test Sonuçları

110 °C / 1000 °C / 1500 °C sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerin Görünür Porozite-GP, Hacim Ağırlığı-HA ve Soğukta Basma Mukavemeti-SBM test sonuçları aşağıdaki tablolarda verilmiştir. Tüm veriler 3' er adet numunede yapılmış ölçümlerin ortalama değerlerdir.

Tablo 10. 110 °C / 18 saat numunelerinin test sonuçları

	110° C KURUTMA SONRASI			
	SIAL-00	SIAL-01	SIAL-02	SIAL-03
GP (%)	14.8	14.7	15.5	21.7
HA (g/cm ³)	3.02	2.94	2.86	2.58
SBM (kg/cm ²)	416	410	446	173

Tablo 11. 1000 °C / 2 saat numunelerinin test sonuçları

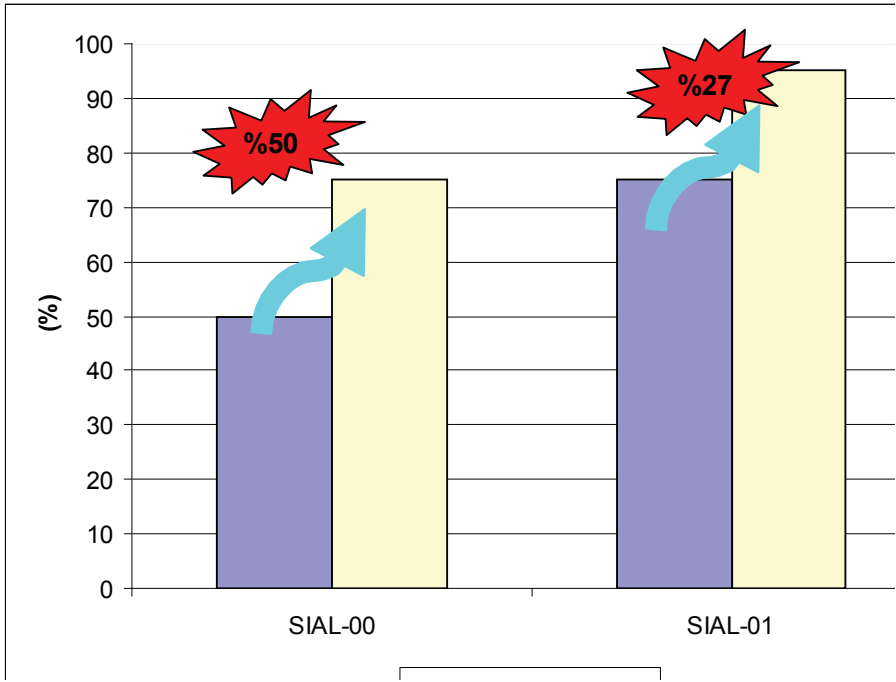
	1000° C KURUTMA SONRASI			
	SIAL-00	SIAL-01	SIAL-02	SIAL-03
GP (%)	17.7	17.5	19.0	25.6
HA (g/cm ³)	2.98	2.90	2.83	2.56
SBM (kg/cm ²)	321	366	425	227

Tablo 12. 1500 °C / 2 saat numunelerinin test sonuçları

	1500° C SİNERLEME SONRASI			
	SIAL-00	SIAL-01	SIAL-02	SIAL-03
GP (%)	17.7	14.1	16.4	21.3
HA (g/cm ³)	2.96	3.00	2.90	2.62
SBM (kg/cm ²)	1513	1321	1162	205

Cüruf Korozyon Testi Sonuçları

Cüruf testinden çıkan numuneler merkez eksenleri boyunca ikiye bölünerek cürufun numune içerisine yayılma alanı milimetrik kağıda aktarılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Cüruf Korozyonu Yayılma Alanının Sıcaklığa Bağlı Değişimi (%)

3. DEĞERLENDİRME

- 3.1. SiAlON tozu ilavesi ile dökülebilir refrakterlerin reolojik özelliklerinde herhangi bir olumsuz etki gözlenmemiştir.
- 3.2. % 5 SiAlON tozu ilavesi ile tüm sıcaklıklarda görünür porozite değerleri azalmıştır. Cüruf testi sonunda sonuçlar yayılma miktarı artan sıcaklığa bağlı olarak azalmıştır.
- 3.3. Çalışmanın daha sonraki adımlarında her bünyeden XRD faz analizleri ve optik mikroskop altında bünye yapısındaki farklılıkların incelenmesine, ultrasonik yöntemle Elastik Modülünün ve dolayısıyla Termal Şok Direnci yönünden de incelenmesine çalışılacaktır.
- 4.4. Bu safhada elde nedilen sonuçlardan hareketle in-situ SiAlON oluşumunun hidrolik bağlı refrakter yapı içersinde meydana getirilmesi ve bu süreçte refrakter üzerindeki değişimlerin izlenmesi hedeflenmektedir.

4. KAYNAKLAR

1. Zelik, W., Studencka, B., Sialon bonded corundum bodies, 8. International Metallurgical Conference, Poland, 1999, 217-224
2. Bitouzet J-P; Goulven F; Schoennahl J (Savoie Refractaires). Euro Ceramics V. Pt.3., Sialon bonded alumina refractories for iron and steel industry
3. Luo X; Sun J; Wang J; Hong Y (Beijing, University of Science & Technology). Naihuo

- Cailiao, 33, No.3, 1999, p.133-135 Synthesis of Beta-Sialon bonded corundum refractories
4. Zhang L; Lu X (Luoyang, Institute of Refractories Research). Naihao Cailiao, 35, No.1, 2001, p.11-13.- Refractories, nitridation, sintering, strength, oxidation resistance, thermal shock resistance. Study of the properties of beta-sialon bonded corundum material
 5. Wu Y; Zhang Y; Guo J; Li Y (Shanghai, Institute of Ceramics). Naihao Cailiao, 35, No.1, 2001, p.40-42.- Refractories, sialon, preparation. New materials in Si-Al-O-N system for refractory industry
 6. Li Y; Zhang J; Li Y; Li Y; Li N; Chen F (Wuhan, University of science & technology; Wuhan Iron & Steel Co.). China's Refract., 10, No.3, 2001, p.31-34.- Castables, corundum, refractories, corrosion resistance. Improvement of FeO corrosion resistance by addition of beta-sialon in matrix of corundum castable
 7. While G V; Barris G C; Ryan M J; Brown I W M; Liu T; Latella B; Walls P; Bendeich P; Chen C Y; Cooper M (Industrial Research Ltd.; Australian Nuclear Sci. & Tech. Organisation; Pyrotek Products Ltd.; Advances in Refractories for the Metallurgical Industries III. Proc. Int. Symp., Quebec City, 22-26 August 1999, p.89. New sialon bonded refractories
 8. White G V; Barries G C; Ryan M J; Brown I W M; Lui T; Latella B; Walls P; Bendeich P; Yu Chen C; Cooper M (Industrial Research Ltd. ; Australian Nuclear Sci. & Tech. Organisation; Pyrotek Products Ltd.) UNITECR '99. Proc. Range of Sialon Bonded Refractories for molten metal applications
 9. G.P. Sheveikin, N.V. Lukin and L.B. Khoroshavin SIALONS-Promising Refractory and Ceramic Materials
 10. Helena Smolik, Jerzy Czechowski, Alicja Pawalek, Teresa Wala Influence of Sialon Content on Basic Properties of Corundum-Sialon Body
 11. Durmuş, Ç., Alumina esaslı dökülebilir refrakterlerin geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1998

İKİNCİL ALÜMİNYUM ÜRETİMİNDE FIRIN SEÇİMİ

Erman Car

Sistem Teknik Endüstriyel Fırınlar Ltd.Şti.

Alüminyum metalinin en önemli özelliklerinden birisi – belki de en önemlisi – yeniden değerlendirilebilme (recycling) özelliğidir. Birincil alüminyum üretim prosesi enerji duyarlı bir prosesdir. Ancak aynı miktardaki ikincil alüminyum üretimi için, birincil üretimin sadece % 5’i kadar enerjiye gereksinim duyulur. Bu nedenle alüminyum “enerji bankası” olarak tanımlanır. Ancak hurda çeşitliliği ve standart olmayan hammadde kullanımı dolayısı ile, ikincil üretim ve bunun en önemli parçası olan ikincil ergitme zorlu bir süreçtir. Bu çalışmada uygun hurdaya uygun ergitme tipi seçimine yönelik genel bilgi verilmesi amaçlanmıştır.

Anahtar kelimeler: yeniden değerlendirme, ergitme, fırın, curuf, verimlilik.

Recycling is a major consideration in alüminum world representing one the key attributes of economical, ecological and social implications..To production of primary aluminium is very energy-intensive process. But recycling requires mucl less energy (only 5% of the energy to produce primary aluminium). Remelting is the most critical stage in secondary aluminium production and there are many opportunities to improve metal and energy efficiency .

Key words: recycling, melting, furnace, dross, efficiency

Giriş

Alüminyum metalinin en önemli özelliği, temel karakteristiklerini kaybetmeden defalarca yeniden değerlendirilebilmesi/üretilebilmesidir. Bu nedenle alüminyum endüstrisi, “sürdürülebilir kalkınma” kavramı içinde tipiktir ve özel bir öneme sahiptir. Bu özellik nedeni ile, alüminyum yeniden değerlendirildiğinde ekonomik, çevresel ve sosyal yararlar sağlar.

Ekonomik yararlar,

- Bir ton ikincil alüminyum eldesi için harcanan enerji, 1 ton birincil alüminyum için harcanan enerjinin % 5’i kadardır.
- Yeniden değerlendirme ile rasyonel hammadde kullanımı ve buna bağlı olarak doğal kaynakların korunması sözkonusudur.

Çevresel yararlar,

- İkincil alüminyum üretiminde salınan kirli gaz miktarı, birinci alüminyum üretim sürecinde salınan kirli gaz miktarına göre % 95 daha düşüktür.
- Boksit madenciliği ve alümina üretim süreçlerinde oluşan zararlı atıklar ve yüksek su kullanımı, ikincil süreçte oluşmaz.

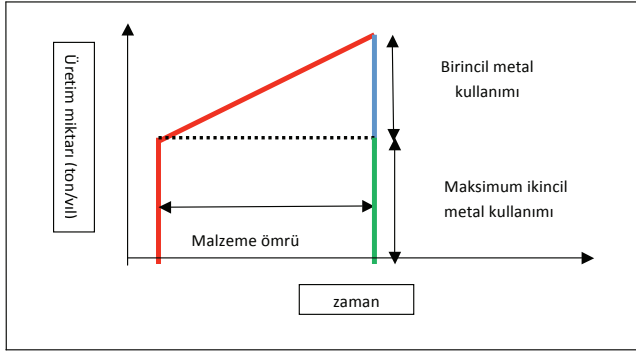
Sosyal yararlar,

- İkincil alüminyum üretimi bir endüstridir ve hurda toplayıcılarından ergiticilere ve bunları destekleyen diğer yan endüstrilerle beraber çok ciddi iş alanı yaratır.

Yeniden Değerlendirme

Yeniden değerlendirme (recycling), malzemenin yeni-eski-yeni dönüşüm çevrimidir ve bir prosestir. Yani yeni üretilir, ömrünü doldurur eski olur, diğer malzemelerle birlikte toplanır, gruplandırılır, ayrılır ve ergiticilere geri döner. Ergitme sonrası ikincil yeni olarak tekrar çevrime katılır. Diğer bir deyişle malzeme çevrimini son aşaması olan hurdadan geri kazanıldığında tamamlar. Sonuçta yeniden değerlendirme (recycling), toplama, gerikazanım (recovery=upgrading) ve yeniden ergitme (remelting) işlemlerini kapsayan bir süreçtir. Recycling sözcüğü Türkçeye geridönüşüm olarak çevrilmiştir. Ancak geridönüşüm terimi recycling sürecindeki prosesleri içermediğinden ve süreci dikkate almadan yalnızca sonucu tanımladığından bu yazıda yeniden değerlendirme terimi kullanılacaktır.

Proses etme farkından ötürü zaman zaman recycling ‘yerüstü madenciligi’ olarak tanımlanır.

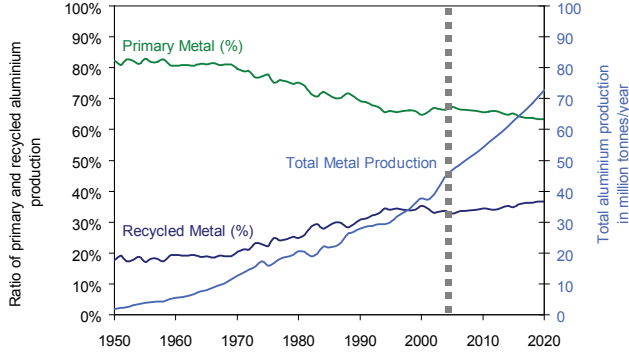


Şekil 1: İkincil üretimin toplam üretimdeki payı

Yukarıda sayılan tüm ekonomik, çevresel ve sosyal yararların ışığında, alüminyum üreticileri için temel amaç, kullandıkları hammadde kombinasyonu içinde, kaliteden ödün vermeden ikincil malzeme miktarını arttırmaktır. Nitekim hedef 2020 yılında dünya alüminyum üretiminin üçte birinin ikincil kaynaklardan sağlanmasıdır. Ticari kalite ve yaygınlıkta alüminyum üretiminin başladığı 1890’lı yıllardan günümüze kadar üretilen alüminyum miktarı yaklaşık 600 000 000 ton’dur. Yani ikincil alüminyum üreticileri 600 000 000 tonluk bir hammadde kaynağına sahiptir ve bu değer gelecek 15 yıldıki birincil alüminyum miktarına eşittir.

Toplam dünya alüminyum üretimi içinde ikincil üretimin payı 1950’li yıllarda % 20 lere iken bugün % 30’lara ulaşmıştır ve hedef 2020 yılında bu payı % 40’lara çıkartmaktır. Özellikle sınırlı enerji kaynaklarında sahip Güney Amerika ve Avrupa ülkelerinde çok yüksek oranlarda hurda toplama yeteneğine sahip toplama ağları kurulmuş ve “yeniden değerlendirme” bilinci toplumun tüm katmanlarına yayılmıştır.

Burada Japonya çok ilginç bir örnektir. 1970’li yıllarda yaşanan petrol krizi sonrası, enerji fiyatlarının artması ile birinci alüminyum üretimini durdurmuş ve ikincil üretime ağırlık vermiştir.



Şekil 2: Dünya birincil ve ikincil alüminyum üretimi

Endüstriyel anlamda bakıldığında ise, ikincil tesis yatırımları gerek yatırım altyapısı, planlaması ve işletmesi açılarından, birinci tesislerden çok daha sade ve hızlı üretime geçebilen yatırımlardır.

Tablo 1: Birincil ve ikincil alüminyum endüstrilerinin karşılaştırılması

Birincil alüminyum endüstrisi	İkincil alüminyum endüstrisi
Yüksek yatırım maliyeti	Düşük yatırım maliyeti
Uzun üretime geçme süreci	Kısa üretime geçme süreci
Yüksek enerji tüketimi	Enerji tasarrufu
Doğal boksit kaynaklarının hammadde olarak kullanımı	Boksit kaynaklarının kullanımında tasarruf
Yüksek oranda kirli gaz salınımı	Düşük oranda kirli gaz salınımı

Alüminyum metali enerji bankası olarak tanımlanır. Çünkü boksit madenciliğinden döküm sürecine kadar geçen zaman içinde 1 ton birincil alüminyum için yaklaşık 194,000 MJ enerji harcanır. Ancak bu enerji kaybolmaz. Malzeme ömrünü doldurarak, hurdaya çıktığında 10,500 MJ (yaklaşık birincil üretimde harcanan enerjinin % 5'i) enerji harcanarak ve çok büyük ölçüde ilk özelliklerini kaybetmeden yeniden üretilebilir.

Öte yandan, enerjitetimi yoğun olan birincil alüminyum üretim sürecinde kullanılan enerjinin yaklaşık % 70'i fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Birincil alüminyum üretimi sırasında 1 ton alüminyum için yaklaşık 12 ton CO₂ (CO₂ +PFC) salınımı gerçekleşirken, ikincil üretim sürecinde 1 ton alüminyum üretimi sırasında sadece 620 kg CO₂ atmosfere verilir.

Tablo 2: Birincil ve ikincil üretimlerde enerji tüketimi

	1 ton birincil alüminyum külçe için	1 ton ikincil alüminyum külçe için
Enerji tüketimi		
Toplam (MJ)	193,702	10,321
Yenilenebilir enerji (MJ)	57,352	452
Fosil yakıtlardan sağlanan enerji (MJ)	136,350	9,869
Kömür (MJ)	50,807	937
Petrol (MJ)	21,268	1,319
Doğal gaz (MJ)	36,335	7,151
Nükleer enerji (MJ)	8,282	419
Diğer enerji (MJ)	0	44
Boksit madenciliği + alümina üretimi(MJ)	19,657	0
Sera gazı salınımı		
CO ₂ (kg)	10,470	620
Perflorokarbon (kg)	0.30	0
PFC, CO ₂ eşdeğeri (kg)	2,227	0

Malzeme akışı açısından bakıldığında yeniden değerlendirme kavramı iki grupta incelenebilir:

- Kapalı döngü yeniden değerlendirme: Orjinal ürünün kendi hurdasından üretilmesi (örneğin alüminyum meşrubat kutularının yeniden ergitilerek tekrar meşrubat kutularına çevrilmesi),
- Açık döngü yeniden değerlendirme: Hurdalardan orijinal ürün yerine daha düşük kaliteli ikinci bir ürün üretimi (örneğin alüminyum profil hurdalarından Al-Si döküm alaşımı üretimi).

İkincil Hammaddeler

İkincil alüminyum endüstrisinin hammaddeleri aşağıdaki gibi sınıflandırılır:

İşlem hurdası (process scrap,runaround scrap): Alüminyum son ürün üretim sürecinde oluşan işlem hurdalarıdır.

Eski hurda (old scrap=capital scrap): Kullanım ömrünü doldurmuş alüminyum ürünlerdir.

Curuf (dross): Alüminyum ergitme, rafinasyon ve aktarma süreçlerinde oluşan metalik alüminyum ve oksit karışımlarıdır.

Birincil hammaddeler genellikle –kimyasal anlamda uniform olmasalarda- tanımlanabilir ve belirli kimyasal bileşimde ya da kombinasyondadır.

Buna karşın, ikincil malzemeler genellikle tanımlanabilen malzemeler değildirler ve kendileri dışında bir çok diğer malzemelerle ve kirliliklerle beraber bulunurlar. Bu nedenle toplandıktan sonra proses edilmeleri gerekir. Yani toplanırlar, gruplanırlar, ayrılırlar, çeşitli hazırlama işlemlerine tutulurlar ve ergitilirler.

Bu anlamda ikincil alüminyum üretimi teriminin tanımlarında birisi de YERÜSTÜ MADENCİLİĞİ'dir.

İkincil Alüminyum Üretim Süreci

İkincil alüminyum üretim süreci iki aşamalı bir prosestir:

- Hurda hazırlama ve ön-işlemler
- Ergitme, rafinasyon ve döküm.

Hurda Hazırlama

Toplama sürecinin ardından gerikazanım süreci başlar. Yeniden değerlendirme olgusuna “yerüstü madencilik” anlamında bakıldığında gerikazanım süreci birincil üretimdeki cevher hazırlama ve zenginleştirme süreci ile koşut mantıkta çalışır. Bu süreç aşağıda sıralanmış amaçlar için, ikincil üretimin toplam verimliliğini ve ürünlerin kalitesi ile proses maliyetlerini doğrudan etkileyen bir aşamadır.

Hurda hazırlama işlemlerinin amaçları:

Amaçlar:

- Standart olmayan ikincil hammaddeleri çeşitli ara prosesler ile uniform hale getirmek.
- Metaldışı kirlilikleri uzaklaştırarak, sonraki aşama olan yeniden ergitme aşamasının ve doğal olarak toplam prosesin verimliliğini yükseltmek,
- Düşük özgül ağırlığından ötürü, taşınması ve ergitme fırınlarına beslenmesi sorunlu olan hurda yığınlarını forma sokmak,
- Gruplama ve ayırma proseslerinin mekanizasyonunda, hurdaları proses edilebilir forma getirmek,
- Yeniden ergitme aşamasında metal kayıplarını azaltmak için gerekli fiziksel formu sağlamak olarak sıralanır.

Hurda hazırlama ve hurda ön-işlemlerini üç grupta incelemek olanaklıdır:

Mekanik ön-işlemler, alüminyumun diğer metaller ve fiziksel kirliliklerden temizlenmesi için farklı tiplerdeki kırıcı ve parçalayıcı (shredder) yardımı ile boyutlarının küçültülmesi işlemlerini kapsar. Bu sistemler aynı zamanda eddy-current ve magnetik separatörler, havalı ayırıcı ve vibrasyonlu elekler ile de desteklenir. İnce kesitli ve temiz hurdaların greslenerek balya ya da briket formuna getirilmesi de bu başlık altında görülmelidir. Ek olarak soğuk curufun kırma-öğütme ve eleme ile zenginleştirilmesi işlemleri de mekanik ön-işlemlerdir.



Şekil 3: Şematik mekanik hurda hazırlama

Mekanik temizleme işlemleri sonucu alüminyum, diğer katışıklardan temizlenirken, aynı zamanda fırına şarj ve taşıma kolaylığı getirecek forma girerler.

Mekanik temizleme işlemleri hem pirometalurjik hem de hidrometalurjik temizleme işlemlerinin de aynı zamanda ilk kademesidir.

Pirometalurjik ön-işlemler, eritme sırasında metal kaybını ve fiziksel kirlilikler ve flux kullanımından kaynaklanan kirli gaz salınımını azaltmak için uygulanan lak, boya ve yağ giderme ve kurutma işlemlerini kapsar. Bu işlemler öncesi hurdalara mekanik temizleme işlemleri uygulanır ve ardından pirometalurjik işlemin verimini arttırmak için boyut küçültülür. İşlem kamara, döner ya da akışkan yatak tipli fırınlarda gerçekleşir.

Hidrometalurjik ön-işlemler, su kullanılarak curuflar için liç ve özgül ağırlık farkına göre alüminyumdan daha yoğun bakır ve demir gibi metallerin ayrıştırılmasında uygulanır.



Şekil 4: Elle hurda ayırma (Sigma-Çin)

Tablo 3: Hurda hazırlama yöntemlerinin karşılaştırılması

	Mekanik hurda hazırlama	Pirometalurjik hurda hazırlama	Hidrometalurjik hurda hazırlama
Metal verimliliği	Yüksek	Düşük	Yüksek
İlk yatırım maliyeti	Yüksek	Yüksek	Yüksek
Ekonomik kapasite	Büyük	Sınırlı	Büyük
İşçilik	Yüksek	Düşük	Yüksek
Enerji tüketimi	Yüksek	Düşük ¹	Yüksek
Malzeme kalitesi	Homojen	Çeşitli	Homojen

¹: Ergitme fırını baca gazları enerji kaynağı olarak kullanılabilir.

Ergitme

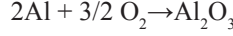
Hurda hazırlama işlemi görerek alüminyum-dışı metalik ve/veya metalik olmayan kalıntılardan temizlenmiş olan hurdalar ergitme fırınlarına gelir.

Alüminyum hurda ergitme fırınlarının seçiminde aşağıdaki temel noktalar dikkate alınmalıdır:

- Fırın üretkenliği, saatteki ergitme hızı,
- Enerji verimliliği,
- Metal kaybı,
- Kirli gaz salınımı,
- İşletme kolaylığı,
- Bakım kolaylığı,
- Çalışma ortamının temizliği,
- Ürün kalitesi.

Curuf Oluşumu

Bilindiği gibi alüminyum metalinin en kararlı hali alüminyum oksit halidir ve doğada bu formda bulunur. Ekstraktif metalurji teknikleri ile üretilen metalik alüminyum sürekli olarak bu enkararlı haline dönme eğilimindedir. Alüminyumun oksijene olan bu yüksek ilgisi sonucu aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir:



Bu reaksiyon ekzotermik bir reaksiyondur.

Özellikle ikincil ergitme proseslerinde, ergitme verimini ve dolayısı ile ergitme ekonomisini doğrudan etkileyen temel kriter curuf oluşumu ve buna bağlı olan metal kayıplarıdır. Oksidasyon ile curuf oluşumu tersinir olmayan bir tepkimedir ve sıvı metal kaybı ile birlikte curuf oluşumunun temel nedenidir.

Oksidasyon ile metalik alüminyum kaybı süreci iki şekilde işler :

- metalik alüminyum doğrudan doğruya okside olarak alüminyumokside dönüşür ve curuf olarak dışarı alınır ve
- bu süreç ile beraber curuf oluşumu ile oksit filminin yarattığı kafes benzeri yapılar; içine yüzey gerilimi düşük, küçük alüminyum taneciklerini de alarak hapseder ve metal kaybına neden olur.

Curuf oluşum düzeyi aşağıdaki kriterlerle doğrudan ilişkilidir:

- Şarj malzemesinin yüzey alanı/ağırlık oranı; geniş yüzey alanına sahip ve ince kesitli hurdalar direkt-alev teması ya da yanma gazı temasında kaldığında çok daha hızlı oksitlenmeye başlar,
- Şarj malzemesinin fiziksel kirlilik düzeyi; sarjin içerdiği boya, lak ve yağ gibi kirlilikler oksidasyonu katalize eder,
- Ergitme sıcaklığı; oksijenin ergimiş alüminyum içerisindeki çözünürlüğü artan sıcaklık ile birlikte artar. Bu nedenle genellikle fırın sıcaklığının döküm sıcaklığının 50-60°C üzerinde tutulması tavsiye edilir. Ergitme sıcaklığının artışı bir yandan oksijen çözünürlüğünü artırırken bir yandan da şarjdan gelen ya da alaşımın ihtiyacı olan ilavelerin selektif oksidasyonuna neden olur,
- Şarj malzemesinin kimyasal kompozisyonu ya da alaşım elementleri; yapılan testler göstermiştir ki, aşağıda sıralanmış ilaveler oksidasyon hızını arttırmaktadır:

700 °C 'de Se, Ca, Na, Mg,

800 °C'de Cu, Fe, Si, Mn, Zn, Ca, Na, Se, Mg.

Burada özellikle Mg en kritik olanıdır. Çünkü oksijene olan ilgisi alüminyumdan daha yüksektir ve selektif oksidasyon ile curufa çok daha kolay geçer.



Şekil 5: Farklı yoğunluktaki hurda tipleri

-Ergitme proseslerinde fırın atmosferinden şarj üzerine ısı transferi, her ikisi arasındaki sıcaklık farkı, malzemenin ısı iletim katsayısı, yüzey alanı ve fırın tasarımı ile ilişkili olan ısı transfer katsayısına bağlıdır. Ancak özellikle serberst ve yığın formunda hurda ergitmelerde proses kompleksleşir. Çünkü yığın ergitmede, yığını oluşturan birbirinden bağımsız yüzeyler ve bunların arasında boşluklar vardır ve dolayısı ile yığın içindeki ısı iletimi daha düşük olacaktır. Bu nedenle aynı anda ergitme-katılaşma süreçleri yaşanacaktır. Bu süreçler curuf oluşumunu artırır.

-Ergimiş banyo üzerinde her zaman koruyucu bir oksit tabakası vardır. Eğer banyo hareket ettirilirse bu film kırılacak ve alttan gelen taze alüminyum damlacıkları fırın atmosferi ile temas ederek ve böylece yeni oksit filmi tabakaları oluşturarak, oksidasyonun artmasına neden olacaktır. Fırın sıcaklığı 1000 °C'yi geçtiği zaman oksit filminin ana bileşeni olan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e dönüşür. Bu dönüşüm sırasında hacimsel değişim meydana gelir ve bu stabil oksit filminde çatlaklara neden olur. Bu çatlaklar alttan gelen taze alüminyum damlacıkları ile dolar ve bu damlacıklar da okside olarak, filmi kalınlaştırmaya ve dolayısı ile sıvı metal kaybına neden olur.

-Özellikle direkt alev ile çalışan reverber fırınları ailesinde, yakıcının hava / yakıt oranının ayarlanması hem yakıt tüketimi hem de oksidasyon hızının düşürülmesi açısından oldukça önemlidir. Eğer gerekenden fazla oksijen (ya da fazla hava) kullanılırsa, fırın atmosferi oksidan, fazla yakıt kullanılırsa redüktan olacaktır.

-Fırın iç basıncının kontrolü de hem ısı transferinin verimliliği hem de oksidasyon oluşumu açısından önemlidir. Eğer fırın negatif basınçta çalışır ise, yanma gazları yüksek sıcaklıklarda, bacadan kaçacaktır. Bu hem fırının enerji dengesini bozar; hem de ergiyik banyonun yüksek sıcaklıklarda yanma gazları ile temas ederek, oksidasyon hızının artmasına neden olur.

-Yukarıdakilere ek olarak, elektroliz hücrelerinden tutma fırınlarına ya da ergitme fırınlarından tutma fırını, döküm fırını ya da konverterlere pota ile ya da yolluk ile metal transferi sırasında oluşan türbülans, döküm sırasında oluşan türbülans ve tüm süreçlerde yapılan aşırı karıştırma curuf oluşumunu artırır.

Flakslama

İhtiyaca uygun olarak hazırlanmış bir tuz kombinasyonunun üç temel işlevi vardır:

- Ergimiş metali, oluşması kaçınılmaz olan doğal oksit filmi dışında aşırı oksidasyondan korumak,
- Düşük yüzey gerilimine sahip alüminyum damlacıklarının birleşmesini sağlayarak (yüzey gerilimlerini büyüterek), curuf kafes yapısı içine kaçmasını engellemek,
- Oksit parçacıklarında oluşan curuf tabakasının, metal ile kolayca ayrılmasını ve böylece fırın dışına kolaylıkla alınmasını ve sıvı metalin temizlenmesini sağlamaktır.

Tuz kombinasyonunun ergime sıcaklığı ve yoğunluğu, ergimiş alüminyumdan düşük olmalıdır. Bununla birlikte ergimiş alüminyumdan oksit tabakasının kolayca ayrılabilmesi için düşük viskoziteye sahip olmalıdır. Ekonomik açıdan bakıldığında ise, kolay bulunabilen, ucuz ve kolay gerikazanılabilirlik önem taşır. Çoğu tuz kombinasyonları NaCl ve KCl karışımlarıdır. NaCl ucuzdur, buna karşın KCl düşük viskozite ve yüzey gerilimine sahiptir, böylece tuz kombinasyonunun akışkanlığını artırır. Aynı molar orandaki NaCl-KCl kombinasyonunun likidus sıcaklığı 645 °C'dır. Etkin madde olarak bu kombinasyon içine küçük miktarlarda florlu tuzlar (KF, NaF, Na₃AlF₆) ilave edilir. Floridlerin curuf kafesinin hapsediği metalik alüminyum taneciklerinin kafesten kurtarılmasında ve metalik alüminyum parçacıklarının birleşmesinde katkı yaptığı bilinmektedir.

Sonuç olarak hurda hazırlama, fırın tasarımı ve operasyon kalitesi ile doğrudan ilişkili olan curuf oluşumu ve bunun doğal sonucu olarak sıvı metal kaybının anlamı:

- kaybedilen her gram alüminyum para kaybı demektir,
- ergiyik banyo üzerinde gerekenden fazla oluşan curuf tabakası, fırın içinde ısı iletiminin düşmesi yani daha fazla enerji tüketilmesi demektir,
- aşırı curuf oluşumu, metalin rafinasyonu için daha fazla proses uygulanması, yani zaman ve para kaybı demektir,
- curuf atıklarının ve curuf oluşumu sırasında açığa çıkan kirli gazlar, daha fazla çevresel problem demektir.

Ergitme Kayıpları

Ergitme prosesinin verimliliğini belirleyen iki temel parametre düşük ergitme kaybı ve düşük enerji tüketimidir. Alüminyum ergitme işlemlerinde doğal oksidasyon sonucu bir miktar metalin kaybı kaçınılmazdır. Buna ek olarak, bir miktar alüminyum ya da alaşım elementi (Mg) ise yanarak sistemi terkeder.. Çok küçük alüminyum tanecikleri ya da tozları baca gazları tarafından götürülebilir ya da kontrolsüz curuf oluşumu ile çok yükselen sıcaklıklarda yanarak kaybolabilir.. Bu nedenle ergitme sırasında malzeme balansı hesaplamalarında aşağıdaki bağlantının kullanılması tavsiye edilir:

$$M_g + M_{mc} = M_u + M_y + M_c$$

M_g : ergitme işlemine giren malzemenin miktarı (kg),

M_{mc} : curuf içinden gerikazanılabilecek metalik alüminyumun miktarı (kg),

M_u : Ergitilmiş metal miktarı (kg),

M_y : Yanarak kaybolan metal miktarı (kg)

M_c : Curuf miktarı (kg).

Külçe ergitme, sıvı metal taşıma ya da transferi ve döküm sürecinde oluşan zengin köpük % 50-90 arasında metalik alüminyum içerir. Buna karşın düşük fluks kullanımı ile (% 0,5-2) temiz hurda ergitmede oluşan beyaz curuf % 25-65 oranında metalik alüminyum içerir. Yüksek yüzey alanına sahip ve ince et kalınlıklı malzeme, nisbeten kirli hurda ergitmede; % 5-10 flux kullanımı ile oluşan siyah curuf ise %15-35 arasında metalik alüminyuma sahiptir. Buna karşın tuz altında ergitmenin yapıldığı döner fırın operasyonlarında %7-10 flux kullanımı ve ergitme sonrası % 0,5-0,7 kriyolit kullanımı ile oluşan tuz kekinin metal içeriği % 8-15 arasındadır. Bu curufların tümü aynı zamanda ikincil üreticiler için hammaddedir.

Ergiyik Metal Banyosunun Karıştırılması

Ergimiş metal banyosunun karıştırılması –metal sirkülasyonunun yaratılması- uygulaması reverber fırınlarda uzun zamandır kullanılan ve neredeyse fırının vazgeçilmez bir parçası haline gelmiş uygulamalardır.

Ergimiş alüminyumun mekanik ya da elektromanyetik pompalar aracılığı ile karıştırılması, ergiyik yüzeyindeki sıcak alüminyumun banyonun derinliklerine, derinde bulunan soğuk alüminyumun ise yüzeye sirküle olmasını sağlayarak ergitme verimliliğini artırır.

Reverber fırını içine, ergiyik üzerine katı şarj yapıldığında, katı alüminyumun özgül ağırlığının, ergiyik alüminyumdan daha yüksek olması nedeni ile, katı şarj dibe çöker. Bu süreç iki negatif etki yaratır. Birincisi transfer olan ısı, aktı şarjı ergitmek yerine, ergiyiğin sıcaklığını yükseltmek için harcanır. İkincisi ergiyik sıcaklığının artışı ile , yüzeydeki oksit tabakasının kalınlığı artar ve bu tabaka yalıtkan etki yaparak, ısının katı şarja ulaşmasını engeller. Karıştırma hareketi ile ergiyik sirküle ettirilerek, transfer olan ısının katı şarja ulaşması sağlanır ve böylece hem ergitme hızlanır, hem yüzeydeki curuf tabakasının kalınlığı minimumda kalır. Sonuç olarak ısıtransfer oranı ve dolayısıyla ergitme ve enerji verimliliği artar.

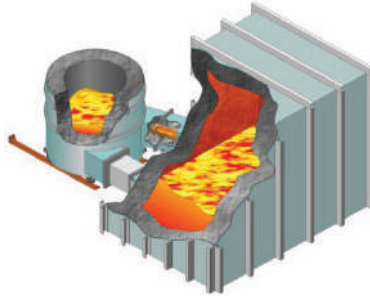
Ergime sırasında, fırın içindeki ergiyiğin sirküle edilmesinin getireceği bir çok yarardan sözedilebilir. Öncelikle karıştırma katı şarj ile sıvı ergiyik arasındaki ısı iletimini hızlandırır. Yüksek kapasiteli bir çok alüminyum tesisi, geniş yüzeyli ve derin metal banyolu fırınları tercih ederler. Özellikle alaşım alüminyum üretiminde kullanılan alaşım elementleri (Si, Cu, Fe, Mn, Mg) ergiyik içinde geç çözünen, Si ve Mg hariç ağır metal olmaları nedeni ile segregasyon eğiliminde olan malzemelerdir. Bu eğilim nedeni ile durgun ergiyik içinde çabuk ergimeleri / çözünmeleri ve homojen dağılımları zordur.

Pompa teknolojisinin en yaygın kullanıldığı alan, ince kesitli hurdaların ergitilmesidir. Bu tip hurdalar daha ucuz hurdalardır, ancak geleneksel fırınlarda ergitildiğinde yüksek metal kaybına neden olurlar.

Yüksek et kalınlığına sahip hurdalarda, ergitme sırasında, sıcak gaz ya da alev teması ile hurda yüzeyinde oluşan oksit tabakasının yarattığı gerilim, kırılarak düşük metal kaybı ile ergitme olanaklı iken, ince kesitli hurdalarda bu gerçekleşemez. Özellikle yüksek magnezyum ve boya, yağ, lak gibi kirlilik içeren hurdalarda, bu oksit tabakasının kalınlığı artarak, bariyer oluşturur. Böylece metalik alüminyum oksit kafesi içinde hapsolarak, kaybolur. Ancal pompa teknolojisi ve sirkülasyonun yardımıyla fırına entegre edilebilen girdap yaratıcı şarj alanı sayesinde ince kesitli hurdalar düşük metal kaybı ile eritilebilir. Elektromanyetik pompa kullanıldığında, pompanın kendisi aynı zamanda şarj alanı işlevi de görür.

Banyo sirkülasyonunun getireceği yararlar aşağıda sıralanmıştır:

- ergitme hızının artması,
- enerji tüketiminin düşmesi,
- daha az curuf oluşumu ve dolayısıyla metal kaybı,
- daha iyi alaşımlandırma ve homojen alaşım eldesi,
- ergiyik içindeki sıcaklık farklarının minimizasyonu (ısı iletiminin artırılması),
- refrakter ömrünü azaltan lokal sıcaklık dalgalanmalarının engellenmesi.



Şekil 6: Şematik elektromanyetik pompa

Yukarda sözü edilen avantajlar, ergiyiğin karıştırılması ile elde edilebilecek genel yararlardır. Karıştırma yöntemi ister mekanik pompa ile ister elektromanyetik olarak ya da elektromanyetik pompa ile, ister inert gazlarla, ister el ile yapılıns az ya da çok fayda getirecektir. Ergimiş metalin fırın içindeki hareketi, her durumda az ya da çok ısı transferinin artmasına neden olacaktır.

Yanma Havaasının Isıtılması

Soğuk hava yakıcı sistemleri, uzun zamandan beri kullanılan geleneksel yakıcı tiplerindedendir. Yakıt ve yanma havası olarak “hava”nın kullanıldığı yakıcılardır. Doğal gazın kullanıldığı, yüksek hızlı, soğuk havalı yakıcı sistemlerde bulunabilir ısı (available heat) %35 oranındadır.

Yanma bazlı, fosil yakıt ile çalışan alüminyum fırınlarında, enerji kayıplarının azaltılması ve kaybolan enerjinin gerikazanımı, fırın enerji verimliliği için önem taşımaktadır. Reverber tipli fırınlarda ergitme sırasında baca gazları önemli miktarda enerjeyi kaçak olarak taşımaktadır. Buna ilaveten daha küçük kayıplar fırın duvarları ve kapı kayıpları ile de gerçekleşmektedir. Verimli bir ısı gerikazanımında ilk öncelik, baca gazı kayıplarının azaltılmasına dayanır. Baca gazı sıcaklığı arttıkça, gerikazanılabilir enerji miktarı da artar. Bununla birlikte yüksek baca gazı sıcaklıklarına, ergitme işleminin belirli aşamalarında ulaşılır. İlk şarj zamanı, baca gazı sıcaklığı düşüktür ve ergiyik ile şarj arasındaki sıcaklık farkı nisbeten yüksektir. Bu aşamada enerji yanma gazlarından şarj üzerine transfer edilir ve sonuç olarak baca gazı sıcaklığı düşüktür. Şarj ergimeye başladıkça, şarj ile fırın atmosferi arasındaki sıcaklık farkı düşmeye başlar, enerji transferi azalır ve baca gazlarının sıcaklığı yükselmeye başlar. Şarj tamamen ergidiğinde, ısı transferi minimuma ulaşır ve bu arada baca gazı sıcaklığı maksimum olur. Prosesin bu aşamasında, ergimiş metalin döküm sıcaklığına ulaşması için fırın ısıtılır ve baca gazları maksimum sıcaklığa ulaştığı için, maksimum enerjinin gerikazanımı mümkün olacaktır.

Fırına giren enerjinin miktarı yakıttan sağlanan kimyasal enerjinin miktarına ve yanma havaasının entropisine bağlıdır. Burada ısı gerikazanımının anlamı, yanma havaasının ısıtılması ile eş olmaktadır.

Alüminyum fırınlarında yaygın kullanım bulan yanma havası önısıtma cihazları reküperatör ve rejeneratörlerdir.

Reküperatörler, sıcak yanma gazlarının enerjilerine, yanma havası üzerine bir temas yüzeyi aracılığı ile transfer ettikleri cihazlardır. Yanma havası ısınmaya başladıkça, doğal olarak, yanma gazlarının sıcaklığı düşmeye başlar. Sonuç olarak baca gazları sistemi düşük sıcaklık ve dolayısı ile düşük enerjili olarak terkeder.

Rejenerasyon ise reküperasyona göre daha karmaşık bir prosedir. Sistem aralıklı olarak çalışan iki yakıcıdan meydana gelir. Yakıcının birisi yanma halinde iken, baca gazları seramik jeneratör içinde, yanma havasını ısıtmak için toplanır. Yakıcı kapasitesine göre ilk yakıcı durur ve ikinci yakıcı çalışmaya başlar.



Şekil 7: Rejeneratif yakıcı sistemi (Sistem-Teknik)

Rejeneratör ısı enerjisini absorbe eden ve depolayan kaplardır. Rejeneratör tamamen baca gazlarının ısınımsı absorbe ederek-bir anlamda şarj olduğunda- baca gazı akışı durur ve yanma gazı jeneratöre dolmaya başlar.

Rejeneratif yakıcılar seramik toplanın toplandığı kompakt ısı depolama aygıtlarıdır. Yakıcılar eş zamanlı olarak, birisi yanma modunda diğeri eksoz (sıcak gaz toplama) modunda çalışır. Elsoz modundaki yakıcı, yanma gazlarının ısınımsı seramik toplan üzerinde toplan, ardından yanma moduna geçer. Bir yakıcı yanma modunda iken, diğeri eksoz modundadır. Bu çevrim sürekli olarak devam eder. Geleneksel soğuk hava yakıcılar ile karşılaştırıldığında %30-45 arasında enerji tasarrufuna olanak verir.

Rejeneratif sistemlerin çıkış mantığı, soğuk hava yakıcılı ertitme sistemlerinde, çok yüksek olan baca gazları ile taşınan enerjinin gerikazanımı üzerinedir. Tipik olarak, baca gazları ile kaçan ısınsın yaklaşık % 80'i rejeneratif sistemlerde geri kazanılarak, yanma havasının ısıtılması için kullanılabilir. Soğuk havalı yakıcılarla karşılaştırıldığında % 35'den fazla yakıt tüketiminde azalma görülmüştür.

Yanma Havaı Olarak Oksijen Kullanımı

Yanma, yakıt ile oksidan arasında ısı oluşturan bir kimyasal reaksiyondur. Oksidan olarak genellikle hava kullanılır (havanın % 21'i oksijendir). Yanma havaı içindeki oksijen konsantrasyonu %21'i geçtiği zaman ‐oksijence zenginleştirilmiş hava‐ tanımlanır. Yanma havaı içinde oksijen konsantrasyonunun artması, yanma ürünü gazlarda azotlu bileşiklerin azalması ve aynı zamanda azotlu bileşiklerle kaılan ısının azalması, yani sistemin ısı veriminin artması anlamına gelir.

Oksijen ile zenginleştirilmiş yanma havaı kullanıldığında, alev sıcaklığı yúkselecek, bu da ısı iletimini arttıracaktır. Doğal gaz ile çalışan sistemlerde, geleneksel yakıcılarda maksimum alev sıcaklığı 1850°C iken, yanma havaında oksijen kullanımı ile alev sıcaklığı 2700°C'ye kadar yükseltilebilir. Bu radyasyon ile ısı iletiminin artması anlamına gelir. Yakıcı alevinden şarj üzerine radyasyon ile ısı iletimi, oksijen kullanılan yakıcılarda, hava kullanılan geleneksel yakıcılara göre 4 kez daha yüksektir. Artan ısı iletimi hem fırının ergitme hızını arttıracak hem de enerji tüketimini azaltacaktır.

Yanma işleminin verimliliğinden dolayı atık gaz ve atık gazların kaıracağı enerjinin miktarı, geleneksel sistemlere göre daha düşük olacaktır. Havada 3 adet inert azot molekülüne karşın, 1 adet oksijen molekülü vardır. Yanma sırasında azotun hiç bir katkısı yoktur, ancak yanma için hava kullanıldığında, azotun da ısıtılması gerekecektir ve böylece bir miktar enerji azotun ısıtılması nedeni ile kaybolacaktır. Ancak yanma havaı yerine oksijen kullanıldığında, bu sorun ortadan kalkacaktır. Oksijenli yanma sistemleri, geleneksel sistemlere göre yaklaşık %70 daha az atık gaz üretir.

Alüminyum üretim süreçlerinde kullanılan, yanma bazlı ergitme ya da tutma fırınlarında çok çeşitli ısı kayıpları mevcuttur. Yanma havaı olarak oksijen ile zenginleştirilmiş ya da tamamen oksijen kullanılan sistemlerin amacı bu kayıpları minimize etmektir. Özellikle, hava yerine oksijen kullanımı ile yanma havaındaki azot gazı elimine edilerek, yanma gazlarının miktarı ve tehlikeli NO_x oluşumu önenebilir. Yanma gazı olarak saf oksijenin kullanıldığı sistemlerde, atık gaz miktarı yaklaşık olarak % 30 düşer. Oksijenli sistemler ile rejeneratif sistemler karşılaştırıldığında, %5 fazla oksijenin yanma havaı olarak kullanıldığı (tamamen oksijen kullanılan) sistemde, 1150 °C'de bulunabilir ısı oranı % 72'dir. İdeal yanma için stokiometrik olarak yakıt hava oranı 1:2'dir.

Özellikle yeni kuşak döner fırınlarda oksijenli yakıcı sistemlerin kullanımı çok önemli avantajlar doğurmuştur.

Fırınlar

İkincil ergitme sürecinde kullanılan fırın tipleri aşağıdaki tablodan görülebilir. Reverber ailesi olarak tanımlanan grup içinde yer alan fırınlar, geleneksel Reverber fırınların ihtiyaçlar ışığında modifikasyonu ile geliştirilen fırınlardır.

Diğer bir fırın tipi ise, sınırlı hurda grupları içinde olsa, yaygın kullanıma sahip olan indüksiyon fırınlarıdır.

Yalnızca ikincil üretimde kullanılan ve çok geniş çeşitlilikte hurda ergitme yeteneğine sahip olan döner fırınlar ise ayrı bir başlık altında incelenmeye çalışılmıştır.

Tablo 4 : İkincil tesisler için ergitme fırınları (4: çok uygun-0: uygun değil)

Fırın tipi	İkincil ergitme tesisleri
Reverber ailesi	
Reverber fırınlar (sabit) // (stationary reverbaratory furnace)	3
Üstten beslemeli fırınlar // (top loading furnace)	1
Balkonlu ırınlar // (side-well furnace),	3
İkiz kamaralı fırınlar // (twin chamber furnace),	2
Terletme fırınları // (Dry hearth furnace),	3
Reverber fırınlar (devrilebilir) // (tiltable reverb furnace),	3
Silindir kesitli fırınlar // (barrel-shaped furnace),	3
Oval fırınlar // (oval furnace)	3
Çekirdeksiz indüksiyon fırınları // (coreless type induction furnace),	1
Döner fırınlar // (Rotary drum furnace).	4

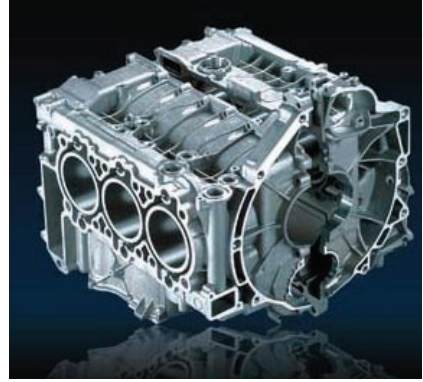
Reverber fırınlar, metalurjik proseslerde kullanılan klasik fırın tiplerindedir. “Reverber” kelimesinin anlamı yansıtmak ya da yankılanmak olarak Türkçe’ye çevrilebilir. Bu tip fırınlarda ısı iletimi büyük ölçüde fırın duvarlarından ve tavanından radyasyon ile iletildiği için bu adı almıştır. Geleneksel Reverber fırınlar külçe, T-bar ve temiz ve et kalınlığı yüksek hurdaların ergitilmesine uygundur.

Farklı uygulamalar için, farklı tip Reverber fırınlar geliştirilmiştir. Ergitme amaçlı olarak yaygın olarak kullanıldığı gibi, tutma ve döküm fırını olarak zaman zaman ayrı zaman zaman da birlikte kullanılabilir. Dikdörtgen ya da kare formunda, refrakter malzeme ile izole edilmiş çelik gövdeli fırınlardır. Genellikle yakıcılar doğal gaz ve fuel-oil ile çalışırlar. Özellikle eski Sovyet ülkelerinde ve Amerika’da elektrik ısıtmalı tutma amaçlı Reverber fırınlar hala kullanılmaktadır. Fırınlar bir ya da birden fazla yakıcı ile donatılmıştır. Yakıcılar fırın açıklıklarından baca gazları ile birlikte kaçan ısıyı tolere ederek, ergitme /tutma işlemleri için gerekli enerjiyi sağlarlar. Yakıcı alevinin doğrudan sağladığı ısı ile ergitme ve tutma işlevleri yerine getirilir (direct heating). Özellikle hurda ergitme işleminde, klasik Reverber fırınların performansı tatmin edici değildir ve fırın tasarımı gelişimi için verimli metal ve enerji değerleri ile çalışılabilir. Zorunluluğu, spesifik bir alan olmuştur.

Fırın tasarımı ve operasyon ilişkisi ise aşağıdaki tablodan görülebilir:

Tablo 5 : Fırın tasarımı-operasyon kalitesi ilişkisi

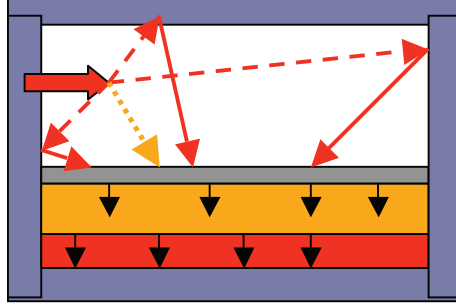
	Daha az kirli gaz salınımı	Çalışma güvenliği	Daha iyi çalışma koşulları	Enerji verimliliğinde artış	Daha az metal kaybı	İlave elektrik enerjisi ihtiyacı	İlave bakım maliyeti	Daha ucuz gaz temizleme	Daha pahalı
Mekanik hurda ön-hazırlama	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	
Lak-boya giderme, kurutma-önsıtma		☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	
Curuf almanın işleminin mekanizasyonu		☑	☑	☑	☑	☑	☑		
Şarj işleminin mekanizasyonu	☑	☑	☑		☑	☑	☑		
Fırın izolasyonu				☑	☑				
Fırın iç basınç kontrolü	☑			☑	☑				
Yanma havasının ısıtılması (reküperatör-rejeneratif sistem)	☑		☑	☑	☑	☑	☑	☑	
Sıvı metalin karıştırılması (mekanik ya da elektromanyetik pompa)	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑		
Proses kontrolün otomasyonu	☑	☑	☑	☑	☑		☑	☑	
Oksijen ile zenginleştirilmiş hava kullanımı	☑		☑	☑			☑	☑	
Flux seçimi ve fluxlama pratiği					☑				☑

**Şekil 8: Malzeme eski-yeni dönüşümü**

Alaşım değişikliği yapılmadığı sürece, fırın tabanında sürekli bir miktar sıvı metal bırakılır.

Isıl verim, fırın iç basıncının kontrolü, reküperatör ve rejeneratif yakıcı kullanımı gibi artık ısı kullanım seçenekleri ve uygun refrakter seçimi ile artırılabilir. Bu tip fırınların tasarımında olabildiğince geniş metal yüzeyi ve sıg metal derinliği sağlanmaya çalışılır ki, ergimiş metalin sıcak ortam gazları ile temas alanı, yani ısı iletimi fazla olmasına çalışılır.

Ancak ısıtma kontrolünün güçlüğü ve fırına hurda şarjında, şarjın alevle direkt temasından ötürü oksidasyona uygun ortamlardır. Bununla birlikte fırın içi basınç ve sıcaklığın yeterince kontrol edilmediği durumlar oksidasyonu hızlandırır.



Şekil 9: Reverber fırını içinde ısı dağılımı

Radyasyon, konveksiyon ve kondüksiyon dışındaki diğer önemli bir ısı transferi mekanizması da, fırın içindeki sıcaklık farklılıklarına büyük ölçüde bağlı olan ısı alışımı absorblayan yüzeydir.

Fırın içindeki yaratılan ısının absorpsiyonu sıcaklık farklılıklarına ve ergiyik alanına büyük ölçüde bağlıdır.

Radyasyon ile ısı transferinin bileşenleri :

- Alev ve yanma gazlarından ;
refrakter duvarlara ve ergimiş metal yüzeyine,
- Rafrakter duvarlardan ;
ergimiş metal yüzeyine ve yanma gazlarına.

Maksimum ısı transferini sağlayabilmek için aşağıdaki değişkenler maksimize edilmelidir:

- Refrakter yüzey sıcaklığı,
- Ergimiş metal yüzey alanı.

Ergimiş metal yüzeyinde oksidasyon sonucu sürekli bir curuf tabakası oluşur. Curuf alma işleminden sonra ince olan bu tabaka, proses koşullarına bağlı olarak ve zamanla kalınlaşır. Bu oluşan curuf tabakası üzerinde ısı transferi kondüksiyon ile gerçekleşir.

Kondüksiyon ile ısı transferinin bileşenleri :

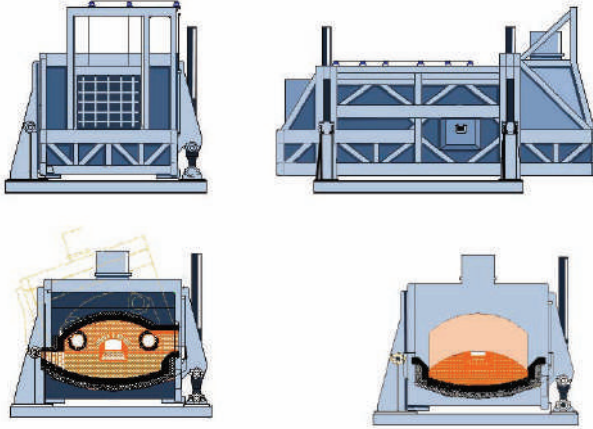
- curuf yüzeyinden metal yüzeyine,
- ergimiş metalin üst yüzeyinden yanma odasının tabanına,

Son iki bileşen ile tanımlanan ısı transferinde kondüksiyon ve konveksiyon mekanizmaları birlikte çalışır.

Ergitme işlemi sırasındaki enerji verimliliği, iki ısı transferi mekanizmasına bağlıdır. İlk kademede yakıcıdan ergiyik üzerine, ikinci kademede ise ergiyikten katı şarj üzerine ısı transferi iletilir. Bu mekanizma aşağıdaki gibi formülize edilebilir:

1. $q_1 = s \cdot A_{\text{ergiyik}} \cdot (T_{\text{yakıcı}}^4 - T_{\text{ergiyik}}^4)$
 s: Boltzman sabiti
 A_{ergiyik} : ergiyik yüzey alanı,
2. $q_2 = h \cdot A_{\text{kati şarj}} \cdot (T_{\text{ergiyik}} - T_{\text{kati şarj}})$
 h: ısı transfer katsayısı
 $A_{\text{kati şarj}}$: kati şarjın yüzey alanı

Kati alüminyum mükemmel bir ısı ileticidir. Bu nedenle reverber tipli fırınlarda, kati şarja, ergitme başlangıcında yüksek miktarda ısı sağlanmalıdır. Fırına sağlanacak ısının ölçüsü yakıcı kapasitesinin, ergiyik alanına oranıdır (Kcal/m², kW/m² etc.). Kati alüminyum şarj, yakıcıdan gelen ısıyı hızla absorbe eder. Bu koşulda, yanma gazlarının sıcaklığı düşük olacaktır. Kati şarj ergimeye başladıktan sonra ise, ısı iletkenliği düşmeye başlar. Sıvı alüminyumun ısı iletkenliği, kati alüminyumun ısı iletkenliğinin yarısı kadardır. Yani kati şarj ergimeye başladıkça. Ergiyiğin absorbladığı ısı enerjisi çok büyük oranda azalır. Diğer bir deyişle ısı tranferi azalır.



Şekil 10: Tipik Reverber fırını

Ergitme amaçlı kullanılan reverber fırınlarda, genellikle bir miktar sıvı metal, fırın tabanında sürekli bırakılır. Fırın tabanında bırakılmış ergiyik içine yeni kati şarj edildiği zaman, ısı transferi oldukça sınırlıdır. Kati şarj ergimete başladıkça, hem yüzey alanının küçülmesi hem de yakıcı ile şarj arasındaki sıcaklık farkının azalması nedeni ile, şarjın ısı iletkenliği yarıya kadar düşer. Yani şarjın ısı iletkenliğinin en yüksek olduğu kati halde, ergitme için gerekli olan enerji maksimumdur. Bu nedenle reverber tipli fırınlarda, fırının ergitme verimliliği ve ergitme hızı (birim zamanda ergitebildiği kati şarj), kati şarjın ne kadar ısı absorblayabildiği ile doğrudan ilişkilidir. Reverber fırın uygulamalarında ergitme ya da tutma işlevlerine bağlı olarak fırın boyutları ve banyo derinliği, ergiyik banyoda karıştırma ihtiyacının (sirkülasyon pompası) hesaplanması için de bu soru temel sorudur. Çünkü, kati şarj nisbeten hızlı ergitildiği zaman, ergimiş alüminyumun sıcaklığının yükseltilmesi daha uzun zaman alır.

Ergitme için gerekli olan yüzey alanı seçilmiş banyo derinliği ki genellikle 500-600 mm. tavsiye edilir ve istenilen hacimsel kapasite verileri ile hesaplanabilir. Burada gelinen ikinci önemli nokta yakıcı kapasitesinin seçimi olacaktır. Eğer fırına gerekenden fazla ısı verilirse, baca kayıpları ve curuf oluşturma eğilimi artacak, gerekenden daha az ısı verilirse ergitme süresi

uzayacak ve prosesin ekonomikliği kalmayacaktır.

Özellikle ergitme uygulamalarında Reveber fırınları için aşağıda sıralanmış sorunlar sürekli yaşanmaktadır :

- Düşük ısı verimliliği ve buna bağlı olarak yüksek enerji gideri,
- Düşük ısı transferi ve buna bağlı olarak uzun ergitme süresi yani düşük ergitme hızı,
- Özellikle büyük yüzey alanına sahip, ince kesitli hurdaların ergitilmesinde, curuf oluşumu nedeni ile yüksek metal kaybı,
- Fırın izolasyonunda yaşanan güçlükler,
- Alüminyum dışı kirliliklerin –örneği serbest demir-ayrılmaması,
- Büyük boyutlu fırınlarda curuf çekme operasyonunda yaşanan güçlükler olarak sıralanabilir.

Reverber fırınların rafinasyon fırını (konverter) olarak kullanılabilme yetenekleri sınırlıdır. Reverber fırınların dikdörtgene yakın şekli ve içinde ergimiş metal bulundurabilme özelliği, ilk yatırım maliyetini arttırsa da, işletme sürecinde çok avantajlı bir tasarımdır. Ancak sadece rafinasyon amaçlı kullanımının gerektiği durumlarda, duvarlardan ısı kaybının minimum olduğu ve homojen rafinasyon yapmaya uygun daire kesitli ya da oval fırınlar tercih edilebilir. Daire kesitli ya da oval fırın tercihini belirleyen etmen ise curuf alma tekniği ve buna bağlı olarak fırın kapısının tasarımıdır.

Özellikle, yalnızca ergimiş metali sıcak tutmak ve rafine etmek amaçlı kullanım gerekiyorsa, silindirik kesitli fırınlar (barrel-type furnace) tercih edilmelidir. Çünkü bu tip fırınlarda duvardan ısı kayıpları minimumdur ve rafinasyon ve curuf alma için fiziksel koşullar daha iyidir. Bu tip fırınlar sabit ya da kaldırılabilir şekilde tasarlanabilir. Sarj malzemesine göre, fırın kapısının boyutları değişebilir ve oval fırın tasarımı kullanılabilir.

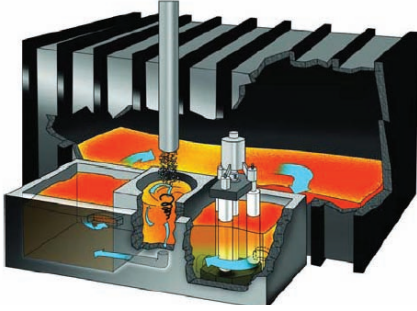
Genellikle geleneksel yüksek hızlı yakıcı sistemleri kullanılır.



Şekil 11: Üstten beslemeli fırın

Tutma ve döküm fırınlarının tasarımı, çok fazla çeşitliliğe izin vermez. Ancak ergitme fırınlarında, ergitilecek malzemeye bağlı olarak, çeşitlilik olanaklıdır. Geleneksel Reveber tipi fırınlarda külçe, ingot ya da temiz ve yüzey/ağırlık oranı küçük hurdaların ergitilmesi mümkündür. Temiz ancak yüzey/ağırlık oranı yüksek olan, dağınık formdaki haddehane ya da ekstrüzyon proses hurdaları için üstten beslemeli fırınlar (top-loading furnace), sarj kapısının büyüklüğü ve besleme kolaylığı açısından tercih edilebilir. Üstten beslemeli fırınlar özel

şarj sepetleri ve bu sepetlere uygun vinçlerle desteklenmiştir. Bir defada 20 tona kadar şarj yapılabilir. Şarj kapağının çevresi, ergitme ve yükleme sırasında minimum distorsiyon için su ya da hava ile soğutulur. Bir defada yüksek miktarlarda şarj yapılabilmesinden ötürü, geleneksel fırınlarda olduğu gibi, şarj kapısının sık açılıp kapanması sözkonusu değildir. Bu da ergitme süresinin kısalmasına neden olur. Geleneksel yüksek hızlı yakıcı sistemleri kullanılabilirse de, rejeneratif yanma sistemleri, yüksek enerji verimi nedeni ile tavsiye edilir.



Şekil 12: Mekanik sirkülasyon pompası ile desteklenmiş balkonlu Reverber fırını

Balkonlu (side well) reverber fırınlar, özellikle yüksek yüzey ağırlık/oranına sahip, yani ince kesitli hurdaların sürekli besleme tekniği ile şarj edilerel, ergitilmesine olanak veren, ana gövdeye ek olarak açık bir kamaranın (balkon-side well) yer aldığı reverber tipli fırınlardır. Açık kamarada şarj odası (genellikle girdap yaratarak, ince kesitli hurdaların ergiyiğe batmasına olanak veren sistem), sirkülasyon pompası ve curuf alma odasından oluşur. Elektromanyetik pompanın kullanıldığı sistemlerde ise pompanın kendisi şarj odası fonksiyonunu görür.

Özellikle hurda ergitilen fırınlarda hem metal kayıplarını hem de enerji tüketimini azaltmak için yeni tasarımlar yapılmıştır. Fırın içindeki sıcaklık kontrolü ve yanma havası ile yakıt oranlarının ayarlanması enerji tüketiminin düşmesine neden olmaktadır. Ergitme sürecinde ergiyik üzerinde oluşan curuf tabakasının minimizasyonu, daha iyi operasyon ile bir yere kadar düşürülebilir. Ancak doğrudan alev teması ile çalışan reverber fırınlarda, curuf oluşumunun azaltılması, fırın içinde başta oksijen ve diğer oksitleyici yanma gazlarının varlığından ötürü sınırlıdır. Özellikle CO_2 , H_2O ve O_2 gazları fırın içerisinde sürekli olarak alüminyum şarj ile sürekli temas halindedir. Özellikle yanma için hava kullanılan fırınlarda bu üç gazın kombinasyonlarının oranı, toplam yanma gazlarının yaklaşık % 30 kadarını oluşturur. Ergitme işlemlerinde oluşan curufun önemli bir bölümü bu gazlarla ergimiş alüminyumun teması nedeni ile oluşur. Bu sorundan kaçınmanın ilk denemesi balkonlu fırın tasarımı ile aşılmaya çalışılmıştır.

Elektro-manyetik ya da mekanik sirkülasyon pompası kullanımı ile, ana gövde ve balkon arasında sürekli ergimiş metal sirkülasyonu yapılır ve böylece ergitme hızı ve buna bağlı olarak enerji verimliliği artar.

Balkona şarj yapmak ve curuf çekimi, geleneksel fırınlara göre çok daha kolaydır.

Balkonlu Reverber fırınları mekanik ya da elektromanyetik sirkülasyon pompası ve karıştırıcılarla desteklenebilir.

Alüminyum hurdaların çeşitliliği ve hurda hazırlama yatırımlarının pahalılığı, tasarım

mühendislerini Reverber tipli fırınların sürekli olarak yenilenmesine ve geliştirilmesine yöneltmiştir. Hem yeni hurda hem de eski hurdaların birarada ergitilebildiği ve elektromanyetik pompa ile entegre edilerek aynı zamanda ince kesitli hurdalarında ergitilmesine olanak tanıyan “ikiz kamaralı fırınlar” geliştirilmiştir.

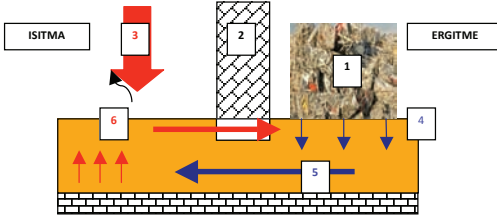


Şekil 13: İkiz kamaralı fırın (Sistem-Teknik)

İkiz Kamaralı Fırınlar, balkonlu fırınlar lak yakma ya da kurutma hattı ile entegre çalışarak UBC ve talaş gibi ince kesitli hurdaların ergitilmesinde başarı ile çalışır. Ancak lak yakma ve kurutma işlemi uygulanmayan hurdalar için aynı ölçüde başarılı değildir. Ancak şarj malzemelerinin sınırlı oluşu, ergitme kapasitesinin düşük oluşu ve açık balkon nedeni ile enerji kayıpları, iki kapalı kamaradan oluşan ikiz kamaralı fırınların tasarımı ihtiyacını düşürmüştür. Başka bir deyişle, ikiz kamaralı fırınlar, balkonlu fırınların bir üst modelidir.

İkiz kamaralı fırınlar, ergitme kamarası ve ısıtma kamarası olmak üzere iki kamaradan oluşur. Fırının enerji ihtiyacı ısıtma kamarasına yerleştirilmiş yakıcılardan sağlanır. Ergitme kamarasında ise, ısıtma kamarasından gelen sıcak yanma gazlarının sirkülasyonu sağlamak için fanlar yerleştirilmiştir. Katı metal şarjı alev temasının olmadığı ergitme kamarasına yapılır. Kısmi ön ısıtma ya da lak-boya yakma amaçlı olarak, ergitme ünitesi aynı zamanda bir rampa ile de donatılmıştır.

Şarj üzerindeki organiklerin uzaklaştırılması için, yanma gazları ısıtma kamarasından, banyo seviyesinin üzerindeki açılık aracılığı ile ergitme kamarasına ulaşır. Böylece oksijensiz bir ortam olan ergitme kamarasında, yanma gazlarının taşıdığı ısı ile lak-boya yakma prosesi gerçekleşir. Bir anlamda ergitme kamarasından gelen yanma gazlarının içerdiği nispeten çok az oksijen, hürdanın içerdiği organikleri yakar. İki kamaradaki ergimiş metal bağlantısı ise genellikle elektromanyetik, sirkülasyon pompaları ile sağlanmaktadır.

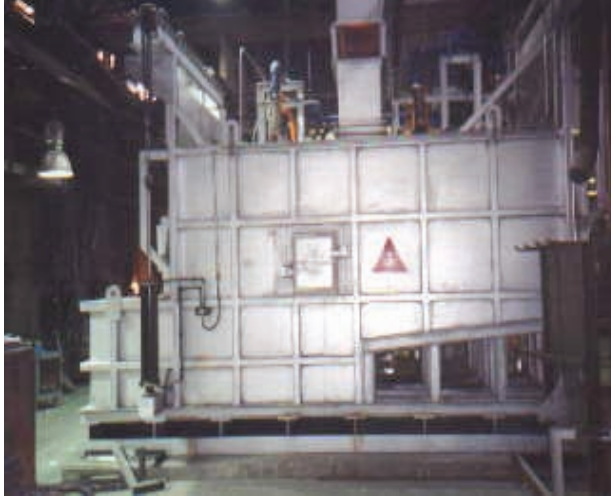


Şekil 14: Şematik ikiz kamaralı fırın

- 1: katı şarj
- 2: Isıtma ve ergitme ünitelerini ayıran separator duvar
- 3: Isı girişi
- 4: Ergiye batan soğuk metal

- 1: katı şarj
- 2: Isıtma ve ergitme ünitelerini ayıran separator duvar
- 3: Isı girişi
- 4: Ergiye batan soğuk metal
- 5: Isıtma ünitesine sirküle olan soğuk metal,
- 6: Ergitme ünitesine sirküle olan sıcak metal.

Kuru gövdeli (terletme) fırınları, özellikle ikincil alüminyum tesislerinde, alüminyum hurda ile birlikte olan, serbest demir, bakır ve pirinç gibi istenmeyen metallere ayrıştırılması her zaman sorunludur. Terletme fırınlarında, bu istenmeyen katışkılar termomekanik olarak ayrılır. İkinci bir işlevi ise ingot ve t-bar eritmede nem giderme/kurutma amacı ile kullanılmaktadır ve sıvı metalin tutulduğu ana kamaraya entegre çalışır.



Şekil 15: Terletme fırını

Her iki kamaraya genellikle ayrı yanma sistemleri ile donatılmıştır ve ayrı proses kontrol sistemleri ile donatılır.

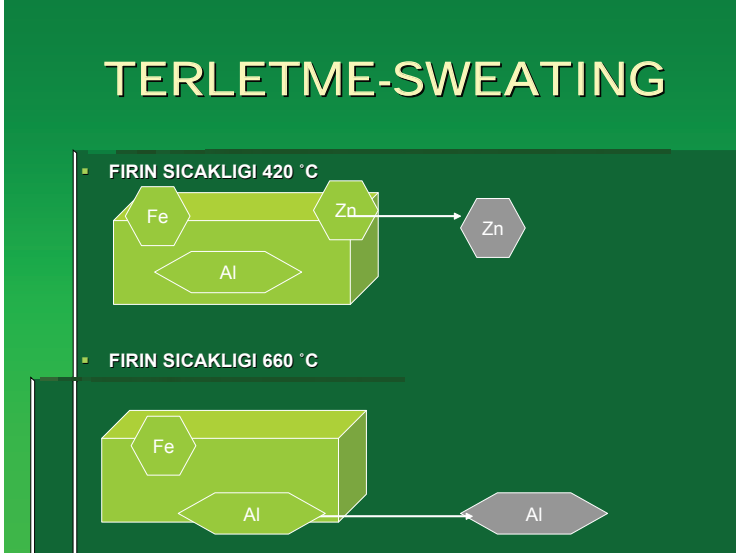
Alüminyum hurda ile birlikte olan, serbest demir, bakır ve pirinç gibi istenmeyen metallere ayrıştırılması her zaman sorunludur. Terletme fırınlarında, bu istenmeyen katışkılar termomekanik olarak ayrılır.

Eğimli ve içinde ergiyik bulunmayan kuru kamaraya ve bunun önüne yerleştirilmiş, ergiyik

bulunan ikinci kamaradan oluşur.

Alüminyumun ergime sıcaklığı diğer katışkılardan düşük olduğu için, önce ergimeye başlar ve eğimli rampanın yardımı ile ikinci bölmeğe geçer.

Ergime sıcaklığı daha yüksek olan demir, bakır ve pirinç gibi katışkılar ise ilk kamarada kalır ve sonra dışarı alınır. Özellikle kuru gövdeli kamarada, ergiyik bulunmadığı için ergitme daha güçtür ve yakıcı alevinin şarja doğrudan teması nedeni ile oksidasyon riski yüksektir.

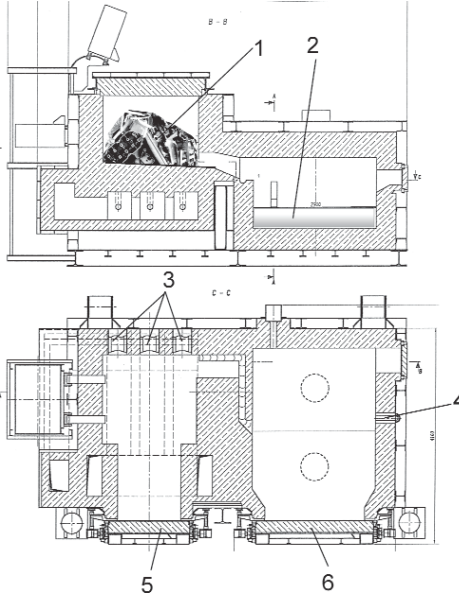


Şekil 16 : Terletme prosesi

Terletme fırınlarının diğer bir kullanım alanı da, serbest çinko içeren alüminyum hurdaların ergitmesidir. Yukarıdaki işleme ters olarak, bu kez çinko düşük ergime sıcaklığından ötürü ergiyerek, alüminyumun ergiyiğine karışmadan ayrılabilir.

Bu riskleri minimize etmek amacı ile çeşitli geliştirmeler yapılmıştır. Özellikle incinerator ilavesi ile, zehirli atık gaz ve partiküllerin tekrar yakılması en önemli gelişmelerdendir.

Özellikle son yıllarda doğrudan alev temasından kaçınmak ve yanma kaynaklı emisyonları minimize etmek için tavana yerleştirilen radyan yakıcı fırın kullanımına da başlanmıştır.



Döner Fırınlar

- 1: alüminyum dışı metalik katışkılar içeren hurda,
- 2: tutma bölümü,
- 3: yakıcılar,
- 4: metal alma deliği,
- 5: servis ve şarj kapısı,
- 6: servis kapısı.

Şekil 17 : Şematik terletme fırını

Döner Fırınlar

Çok çeşitli hurda ergitebilmelerinden ötürü çok amaçlı ergitme fırınları” olarak tanımlanır. Fırın tasarımının yüksek ısı transferine izin vermesi, dönme hareketi ve flux kullanılabilmesi curuf dahil çok farklı hurdaların ergitilmesine uygundur.

Son 15 yılda geliştirilen devrilebilir ve yanma havası olarak oksijenin kullanıldığı yakıcı sistemlerle donatılan döner fırınlarda hem ısı transfer oranları daha da iyileştirilmiş, flux kullanım miktarı azaltılmış ve yakıcı aynı zamanda “afterburner” gibi çalışarak, daha az kirli gaz salınımına izin veren tasarıma ulaşılmıştır.

Döner fırın yatay ve refrakter astarlı bir silindir şeklindedir. Proses süresince fırın döner. Enerji kaynağı gaz ya da sıvı yakıtlardır. Eksoz gazları fırın sonundaki bacadan dışarı atılır. Isı transferi alevden şarja direkt olarak radyasyon ve konveksiyonla, indirekt olarak da dönme sırasında refrakter astardan kondüksiyon ile gerçekleşir.

Prosesin karakteristiği Alev ile şarj arasındaki geniş temas yüzeyi ve baca gazları ile şarj arasındaki kütle transferidir. Alüminyum şarjın oksidasyonu kullanılan Flux/tuz ile kontrol edilebilir.

Döner fırınlarda yakıcı alevi önce refrakter astarı ısıtmaktadır. Dönme hareketinin de etkisi ile refrakter astar ergitme sürecinde emdiği ısıyı geri verir. Bu nedenle ısıl verim oldukça yüksektir. Klasik ergitme sürecinde, sıvı durumda oksit, yabancı bileşikler ve curuflar yüzey gerilimi nedeni ile biraraya gelememektedir. Ancak bu grupların, yüzey gerilimleri düşürülerek biraraya getirilmesi metal kalitesi için önemlidir. Flux/tuz bu etkiyi kimyasal olarak yaparken, fırının

dönme hareketi de buna yardımcı olur.

En önemli dezavantajı diğer ergitme sistemlerine göre daha fazla (% 5-10) flux/tuz kullanımı ve bunların atıklarıdır (salt cake).

Döner fırın içinde ısı iletimi üç bileşenden oluşur :

- Sıcak gazlardan radyasyon ile ısı iletimi, sıcak gazlardan gelen ısı fırın duvarları ve fırın içindeki metal tarafından tutulur. Radyasyonla ısı iletimini arttırmanın yolu alev sıcaklığını yükseltmektir. Ancak yüksek alev sıcaklığı, dengesiz ısı dağılımına neden olacağı için fırın refrakter astarın zarar görmesine neden olur. Bu nedenle oksijenle zenginleştirilmiş yanma havası kullanımı tercih edilir.
- Sıcak gazlardan konveksiyon ile ısı iletimi, sıcak gazlardan gelen ısı fırın duvarlarına, fırın içindeki metal ve tuza ulaşır. Konveksiyon ile ısı iletimi verimini arttırmak için ısının dağılım hızı ve türbülans ile dağıtılması önemlidir ve fırın tasarımında dikkate alınmalıdır.
- Üçüncü ısı iletimi bileşeni ise fırın duvarı ile fırın duvarını örten malzeme arasındadır. Dönme hareketi nedeni ile fırın duvarları sürekli malzeme ile kaplıdır. Fırın duvar sıcaklığı malzemenin sıcaklığından yüksek olduğunda, fırın duvarından malzemeye ısı iletimi olanaklı olmaktadır.



Şekil 18: Devrilebilir döner fırın (Dross Engineering)

Ergitme sırasında konveksiyon ile ısı iletimi radyasyonla ısı iletiminden daha yüksektir. Çünkü fırın duvar sıcaklığı her zaman yüksek tutulamaz ve ısının bir bölümü hurdanın içerdiği kirlilikler tarafından tutulur.

Genellikle ötektik noktaya yakın derişimde ve düşük ergitme sıcaklığına sahip bileşimde sodyum klorür ve potasyum klorür karışımları flux olarak kullanılır. Flux sıvı ya da katı metali örterek oksidasyonu engeller. Fluxa florid ilavesi ile de küçük metal damlacıklarının birleşerk büyümeleri sağlanarak, okside olmaları önlenabilir. Ergimiş alüminyum üzerinde oluşan oksit tabakası mekanik karıştırma, dönme hareketi ve fluxın kimyasal etkisi ile parçalanır.

Devirmeli Döner Fırınlar, özellikle yüksek enerji maliyetleri ve çevresel baskılar nedeni ile ikincil alüminyum endüstrisinin gelişimine paralel olarak, döner fırın teknolojilerinde de ciddi değişimler yaşanmıştır.

Özellikle alüminyumdan üretilen ürünlerde artan çeşitlilik, yani hurda tiplerinin çeşitlenmesi ve ekonomik gerekçeler ve teknolojik gelişime bağlı olarak, tıpkı birincil metalurjik ekstraksiyon işlemlerinde düşük tenörlü cevherlerin işlenebilmesinin günden güne ekonomik olmaya başlaması gibi, düşük kaliteli hurdaların da işleme zorunluluğu doğmuştur.



Şekil 19: Döner fırın boşaltma (Dross Engineering)

Bu değişimler üç temel gerekçeye dayanır :

1. Yüksek performanslı (yüksek ergitme yeteneği, düşük enerji tüketimi ve metal kaybı) ergitme ünitesi gereksinimi,
2. İkincil alüminyum endüstrisinin gelişimine ve hurda bulunabilirliği ve klasifikasyon tekniklerine bağlı olarak alüminyum curuf dahil olmak üzere geniş hammadde kullanım yelpazesine sahip ve hiç ya da minimum tuz kullanımı ile ergitmenin olanaklı kılınması,
3. Düşük kaliteli hurda ergitebilme yetekleri,

Devrilebilir döner fırınların “düşük kaliteli hurda işleme” yeteneklerine ilişkin kısa ama önemli bir analizi eklemekte yarar var :

Düşük kaliteli hurda, ergitme prosesinin tipi ve teknolojik düzeyine bağlı olarak yoğun miktarda metal dışı kirlilik (boya, lak, yağ vs) ve/veya alüminyum-dışı metaller (serbest demir, serbest çinko, serbest kurşun vs) içeren hurdadır.

İkincil ergitme sürecinin en kritik süreci ergitme sürecidir. Çünkü metalik alüminyum kaybının kontrol edilebildiği ve tüm proses içerisinde enerjinin en yoğun kullanıldığı süreçtir. Bu nedenle hurdalara genellikle ön mekanik hazırlama (kıırma, eleme) ya da pirometalurjik (lak giderme-kurutma) işlemleri uygulanır. Ancak bu ön-işlemlerin uygun kapasitelerde seçimi ve ilk yatırım maliyetleri oldukça yüksektir. Oysa çağdaş döner fırınlarda, doğru kullanım ile bu ön-işlemlere gerek kalmaksızın düşük kaliteli hurda, doğrudan ve yüksek verim değerleri ile ergitilebilir. Bu döner fırınları ya da döner tipli konvertörleri, diğer fırınlardan ayıran en önemli özelliktir.

Bu değişimler sonucu, daha etkin ve yüksek verimliliğe sahip ve Reverber fırınlar ile tasarımına ulaşılmıştır. Bu tasarımın temel avantajları ve geleneksel sabit döner fırınlara üstünlükleri aşığıda sıralanmıştır :

- Ergitme sırasında kullanılan tuz ya da flux gereksiniminin minimize edilmesi,
- İşletme koşullarının iyileştirilmesi,
- Şarj içindeki başta serbest demir olmak üzere istenmeyen kirliliklerin uzaklaştırılması,
- Hurda şarjının kolaylaştırılması,
- Dışarıdan soğuk, parazit hava girişini engelleyen tasarım,
- Fırın duvar astarının katı şarj ile kendiliğinden temizlenmesinin sağlanması,
- Düşük enerji tüketimi ve yüksek ısıl verim,
- Geleneksel fırınlara göre 2 ya da 3 kat daha fazla ergitme hızı ve dolayısıyla çevrim sayısı.



Şekil 20: Döner fırın için tipik hurda ve şarjı (Dross engineering)

Yani “devrilebilir döner fırınlar” dönme hareketi nedeni ile yüksek ısı transferine olanak veren sabit döner fırın, Reverber fırınlara göre enerji verimliliği ve atmosfer kontrolü çok daha kolay olan ve terletme fırınları gibi termomekanik temizliğe olanak veren kombine bir konverter fırındır.

İndüksiyon Fırınları



Şekil 21: İndüksiyon fırını (Inductotherm)

Çekirdeksiz indüksiyon fırınları üç parçadan oluşur :

- Pota çevresine sarılmış, su soğutmalı bakır bobin,
- Metal haznesi ya da pota,
- Çelik dış gövde.

Potanın çevresinde su soğutmalı bakır bobin yerleştirilmiştir. Bobine gelen alternatif akım ile şarj malzemesinin içinde indüklenmiş akım oluşturulur. Manyetik alanın etkisi ile ergimiş metal üzerindeki akım etkileşimleri karıştırma etkisi doğurur. Karıştırmanın hızı güç arttıkça ve frekans düştükçe artar.

En önemli avantajı doğrudan alev teması olmadığı için, sıcaklık kontrolü ve sınırlı oksidasyon ile ergitme yapabilesidir. Her bir döngüde fırın tam olarak boşaltılabildiği için rahatlıkla alایشim değiştirilebilir. Aynı güç ünitesine bağlı, iki pota ile çalışan sistemlerde, potaların bir tanesi tutma ya da döküm fırını işlevi görür.

Temel çalışma ilkesi, ergitilecek malzeme sekonder sarım olarak davranır. Yani düşük voltajlı, yüksek amperli akım malzemeyi indükler. Sekonder sarım malzemenin kendisidir ve ısı transferi kondüksiyonla gerçekleşir.

Isınma ya da ergitme malzemenin elektriksel direnci sayesinde oluşur.

İndüksiyon ile ergitme basit olarak bir enerji transferi yöntemidir.

Bir iletken içinden alternatif akım geçtiğinde, çevresinde alternatif manyetik alan oluşturur. Anyı şekilde iletken bir malzeme alternatif manyetik alan içine girdiğinde üzerinde bir akım akışı oluşur. Bu akım dışıya varolan manyetik alanı yok edici yönde zıt bir manyetik alan oluşturur. Dışarıdaki manyetik alan malzemenin içine ilerlerken, bu zıt yöndeki manyetik alandan ötürü zayıflar, bu nedenle akımın büyük bölümü yüzeye yakın oluşur. Zıt manyetik alanın şiddeti frekansın bir fonksiyonudur. Frekans arttıkça yüzeyde oluşan akım zıt manyetik alan yaratmakta daha etkili olur.

Pota ve sabit bir haznenin çevresinde bulunan bakır indüksiyon bobini ve ocağın içindeki metal, indüksiyon ocağının ergitme için en gerekli en temel donanımını oluşturmaktadır.

Pota dışındaki indüksiyon bobininden geçirilen alternatif akımın sürekli yön değiştirmesi nedeni ile pota içindeki metal sürekli yön değiştiren elektro-manyetik değişken alanlar oluşturmaktadır. Malzemenin içinde oluşan bu indüktif elektrik alanları ise öz direnci aracılığı ile ısı enerjisine dönüşür.

İndüksiyon bobinindeki elektriksel akım akışlarının etkileşimi sonucu, fırın içindeki manyetik kuvvetler sabit değildir. Bu kuvvetlerin değeri bobinin merkezinde en büyük değerdedir. Bu özellik indüksiyon bobini boyunca eşit olmayan bir manyetik kuvvet dağılımına yolaçar. Sonuçta bobin sabit olduğundan metal hareket eder.

Karıştırma hareketi uygulanan güç ve frekansa bağlıdır.

- Güç arttıkça karıştırma hareketinin ölçüsü artar,
- Frekans arttıkça karıştırma hareketinin ölçüsü azalır,
- Fırın boyutu arttıkça karıştırma hareketinin ölçüsü artar.

Ocak içinde oluşan karıştırma hareketi ile oksitlenme kayıpları minimize olur, fırın içinde sıcaklık ve bileşim dağılımı homojen olur ve seri ergitme gerçekleşir.

Ancak karıştırma hareketinin ölçüsü çok önemlidir.

Yetersiz karıştırma:

- Metal homojenliğini azaltır,
- Banyodaki sıcaklık farklılıklarını artırır
- Talaş ve hafif hurdaların ergimesini zorlaştırır,

Aşırı karıştırma:

- Astar aşınmasına neden olur,
- Oksitlenme kayıplarını artırır,
- Metal içinde curuf ve refrakter kalıntılarına neden olur,
- Metalin gaz kapma olanağını artırır.

Sonuç:

İkincil ergitme sürecinin en kritik aşaması olan ergitme işleminde, kullanılacak hurda tipi ya da tiplerine uygun fırın seçimi, prosesin toplam maliyetini belirleyen en önemli faktördür. Özellikle bulunabilir hurda miktarı, kalitesi ve hurdaların temizlenme düzeyi dikkate alınmalıdır. Minimum metal kaybı, enerji tüketimi ve kirli gaz salınımı ile ergitme yapmanın temel şartları bunlardır.

Kaynaklar

1. U.S. Energy Requirements for Aluminium: Historical Perspective, Theoretical Limits and New Opportunities / William T. Choate – John A.S. Green / Prepared for: U.S. Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy Industrial Program / Prepared by : BCS Incorporated / February 2003
2. Energy and Environmental Profile of the U.S. Aluminium Industry / Prepared for: U.S. Department of Energy Office of Industrial Technologies / Prepared by: Energetics / July 1997
3. Hall Herault Centennial, First Century of Aluminium Process Technology / Warren S. Peterson – Ronald E. Miller / TMS 115th Annual Meeting / March 1986
4. Aluminium Üretimi / Erman Car / TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Aluminium Komisyonu / Yayın No:2 / 1998
5. Aluminium Melting and Metal Quality Processing Technology For Continuous High Quality Castings / Scott Kennedy / Inductotherm / American Foundry Society / 2001
6. Guide to Energy Efficiency in Aluminum Smelters / Pierre Baillargeon – Dominique Leclerc - Hakim Zahar / A joint Project by The Aluminum Association of Canada – Natural Resources of Canada – Office of Energy – Canadian Industry Program for Energy Conservation (CIPEC) / April 1988
7. Efficient Process Heating in Aluminum Industry / U.S. Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy Industrial Program
8. Energy Efficiency and Environmental Impact of Melting Secondary Aluminium in Tilting Rotary Furnaces / John Simpson / Dross Engineering / Alusil Aluminium Recycling Conference / St Petersburg / April 2008
9. Modelling and Optimisation of a Pyrometallurgical Batch Reactor, Rotary Melting Furnace in Secondary Aluminium Industry / Bo Zhou – Yongxiang Yang – Markus A. Reuter /

Department of Applied Earth Sciences – Delft University of Technology

10. Latest Developments in Recycling Aluminium Dross and Scrap Using Tilting Rotary Furnaces / John Simpson / Dross Engineering / Alusil Aluminium Recycling Conference / St Petersburg / April 2008
11. New Tools for Melting of Secondary Aluminium / H. Gripenberg – Lidingo – J. Ladin – Sunbyberg – O. Falk – Almhult – Niedermeier – Braunau – Inn / Aluminium / Volume 78 / September 2002
12. Handbook of Aluminium Recycling / Fundamentals, Mechanical Preparation, Metallurgical Processing, Plant Design / Christoph Schmidz / Vulkan - Verlag / 2006
13. Improved Aluminium Melting Using Pumping / B. Golchert – H. Metwally – P. King – C. Vild / Light Metal 2006
14. Large Capacity Melting System / C.Vild – A. Peel / Metallurgical / Light Metal 2003
15. Advances in Molten Metal Pump Technology Expand the Capability of Aluminium Reverberatory

ALÜMİNYUM ERGİTME VE TUTMA SÜREÇLERİNDE ENERJİ VERİMLİLİĞİ

Erman CAR

Sistem Teknik Endüstriyel Fırınlar Ltd.Şti.

ÖZET

Modern yaşamın vazgeçilmez bir parçası olan alüminyum metali, gelişen teknolojiye koşut olarak her geçen gün önemini arttırmaktadır. Alüminyumdan üretilen malzemelerin çeşitliliği ve mükemmel özellikleri bu sürecin temel nedenidir. Alüminyum üretim süreçlerinin çok önemli bir parçası olan ergitme ve tutma fırınlarının tasarım ve uygulamaları da benzer gelişme-iyileşme eğilimindedir. Özellikle “sürdürülebilir kalkınma” kavramının ortaya çıkışı ile, fırınlarda enerji verimliliği ve buna bağlı olarak daha az atık gaz salınımı, alüminyum ile çalışan mühendislerin en önemli gündem maddelerinden birisi olmuştur. Bu çalışmada üretimin çeşitli kademelerinde kullanılan ve yanma (combustion) prensibine göre çalışan Reverber tipli ergitme ve tutma fırınlarında yüksek enerji verimliliğine ulaşabilmenin yolları, genel olarak irdelenmiştir.

Anahtar kelimeler: yanma, ergitme-tutma fırını, curuf, atık ısı, enerji verimliliği.

ABSTRACT

The aluminium industry is constantly looking for methods to reduce energy consumption, process cost, emissions and improve product quality. In this respects, with regard to processes melting and holding furnaces, it is often through reduced energy consumption that better production performance and emission is achieved.

Keywords: combustion, melting-holding furnace, dross, waste heat, energy efficiency.

1. Giriş

Birincil alüminyum üretimi bir kenara bırakıldığında, alüminyum üretim proseslerinde en yoğun enerji kullanımı, ergitme ve tutma operasyonlarının gerçekleştirildiği fırınlarda sözkonusudur. Fırınlarda enerji tüketiminin optimizasyonu ve bununla eşanlamlı olarak üretim verimliliğinin artırılması ve daha kaliteli ürün üretimi, son yıllarda bu alanda çalışan mühendislerin ana gündem maddelerinden birisi olmuştur.

Bir çok endüstriyel uygulamada temel amaç verimliliği artırarak, birim üretim maliyetini düşürmektir. Bu genel prensibi ergitme işlemine yansması ise birbiri ile doğrudan ilişkili:

- Ergitme zamanının kısaltmak için şarj üzerine transfer edilen enerjinin maksimizasyonu ve böylece,
- Fırının yüksek enerji verimliliğine ulaştırılması ve birim zamanda ergitilecek malzeme miktarının teorik değerlere yaklaşması,
- Oksidasyonunun engellenerek minimum metal kaybının sağlanması,
- Verimli bir ergitme işleminin doğal sonucu olarak minimum kirli gaz emisyonu olarak ortaya koyulabilir.

2. Yanma

Yanma, yakıt ile oksijenin, ısı oluşturmak için birleşmesi ile gerçekleşen kimyasal bir tepkimedir. Bu tepkime sonucu oluşan “yanma ya da baca gazı”, serbest hale geçen ısıyı taşır. Bu ısının miktarı, yanma gazlarının sıcaklığına bağlıdır.

Temel yanma tepkimeleri :

Karbon + Oksijen = Karbondioksit + Isı

Hidrojen + Oksijen = Su buharı + Isı

Yanma tepkimesi sırasında yeterli miktarda oksijen bulunduğunda “tam yanma” oluşur. Fırınlarda oksijen ihtiyacı ya havadan ya da kısmen ya da tamamen teknik saflıktaki oksijenden sağlanır. Eğer gerekenden fazla oksijen (ya da fazla hava) kullanılırsa, yakıcı alevi zayıf ve oksitleyici olacaktır. Bu hem yakıt kaybına hem de fırın atmosferinin oksidan olmasına neden olacaktır. Ters olarak gerekenden fazla yakıt kullanılırsa (düşük oksijen ya da yetersiz hava), yakıcı alevi zengin ancak redükleyici olacaktır. Yani yanma tepkimesi tamamlanamayacaktır.



Şekil 1: Reverber fırınlar (Sistem-Teknik)

Yanma verimi fırına giren ısı miktarının, fırında yararlı olarak kullanılan ısı miktarına oranıdır. Isı kayıpları fırın tasarımı ve özellikle yakıcı sisteminin seçimine bağlıdır (baca, duvar, kapı, balkon kayıpları). Farklı ergitme ya da tutma sistemleri için, kaçak ısının tanımı ve ölçümü zor olduğundan “yararlı ısı (available heat)” terimi kullanılır. Yararlı ısı, fırına giren ısıdan baca gazları ile kaçan ısı düşüldükten sonra elde edilen değer bir yüzdesidir.

Tablo 1: Farklı fırın sıcaklıklarında yararlı ısı oranı

	650 °C	980 °C	1315 °C
Yararlı ısı	% 66	% 52	% 35
Su buharı kaybı (latent heat) + baca gazı kaybı (sensible heat)	% 36	% 48	% 65

Bütün yanma bazlı ısı sistemlerinde işlem verimliliği ve dolayısı ile enerji verimliliği doğrudan aşağıdaki parametrelere bağlıdır:

- Doğru fırın tasarımı ve yakıt seçimi,
- Maksimum ısı transferi,
- Yakıcı sistemlerin uygun ısı akışı ve doğru hava/yakıt oranı ile çalışabilmesi,
- Fırın iç basıncının kontrolü,
- Doğru refrakter seçimi, zamanında tamir ve malzeme taşıma-şarj ,kapı açma-kapama ve curuf alma işlemlerinin optimizasyonu ile ısı kaybının azaltılması,

- Yakıcı tipinin ve fırın içindeki konumunun, işleme uygun şekilde modifikasyonu,
- Proses kontrol aygıtları ile işlem parametrelerinin takibi,
- Şarjın fırına yüklenme zamanı ve pozisyonunun fırın tasarımının izin verdiği ölçüde iyileştirilmesi,
- Atık ısı gerikazanım aygıtları ile şarjın ve/veya yanma havasının ön-ısıtılması,

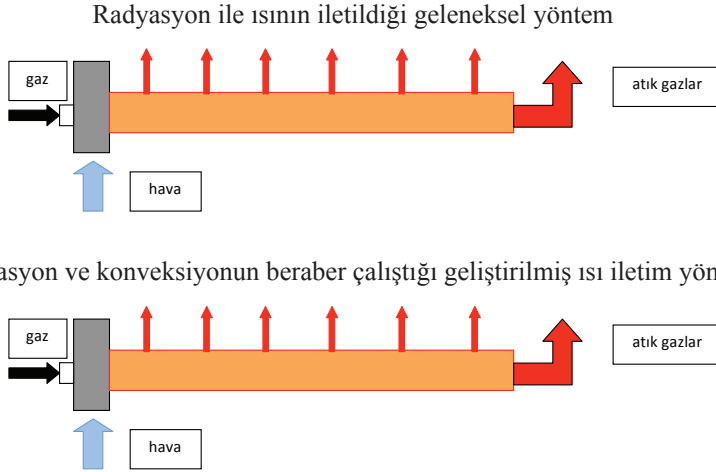
3. Isı Transferi

Yakıt ile çalışan fırınlarda, yanma tepkimesi sonucu kimyasal enerji ısı enerjisine dönüşür, sıcak gazlar tarafından yüklenir ve doğrudan ya da dolaylı olarak şarj üzerine “yararlı ısı” olarak taşınır. Isının bir bölümünden yararlı ısı olarak faydalanılırken, bir bölümü de faydalanılmaksızın dışarı gider. Yanma gazlarının sıcaklığı fırın içindeki şarjın sıcaklığından daha yüksektir. Bu yanma gazları baca gazı olarak fırını terkederken önemli miktarda enerjiyi de kayıp olarak beraberinde götürür.

Isı kaynağından şarj üzerine ısı transferi 3 mekanizma ile çalışır:

- Yanma gazlarından şarj üzerine KONVEKSİYON ile,
- Alev, yanma ürünleri ve fırın duvarlarından RADYASYON ile,
- Alüminyum şarjın yüzeyinden iç kısımlarına (ermiş metal yüzeyinden curuf tabakası üzerinden ergiyiğin içine) KONDÜKSİYON ile.

760 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda baskın ısı transfer mekanizması radyasyondur.



Şekil 2: Isı transfer mekanizmaları

Reverber tipi alüminyum ergitme ve tutma fırınlarında ısı transferinin temel ilkeleri:

- Refrakter duvar ve tavadan radyasyon ile,
- Yanma gazlarının fırın içinde oluşturduğu örtüden radyasyon ile,
- Yakıcı alevinden doğrudan radyasyon ile ve
- Ergiyik yüzeyi boyunca yer alan sıcak gazlardan konveksiyon ile ergiyik üzerine ısı transfer edilir.

Ergitme işlemi sırasındaki enerji verimliliği, iki ısı transferi mekanizmasına bağlıdır. İlk kademede yakıcıdan ergiyik üzerine, ikinci kademede ise ergiyikten katı şarj üzerine ısı transferi iletilir. Bu mekanizma aşağıdaki gibi formülize edilebilir:

$$1. \quad q_1 = s \cdot A_{\text{ergiyik}} \cdot (T_{\text{yakıcı}}^4 - T_{\text{ergiyik}}^4)$$

s: Boltzman sabiti
A_{ergiyik}: ergiyik yüzey alanı,

$$2. \quad q_2 = h \cdot A_{\text{katı şarj}} \cdot (T_{\text{ergiyik}} - T_{\text{katı şarj}})$$

h: ısı transfer katsayısı
A_{katı şarj}: katı şarjın yüzey alanı

Katı alüminyum mükemmel bir ısı iletkenidir. Bu nedenle ergitme işleminin ilk aşamasında yakıcıdan sağlanan ısı hızlı bir şekilde katı şarj tarafından absorbe edilir. Böylece düşük baca gazı sıcaklıkları ve yüksek ısı verim ortaya çıkar.

Ergimiş alüminyumun iletkenliği ise katı alüminyumun iletkenliğinin yarısı kadardır. Bunun anlamı aynı sıcaklıkta, ergimiş alüminyuma transfer edilecek olan ısının, katı alüminyuma göre çok büyük ölçüde azaldığıdır.

Fırın içinde ergiyik oluştuktan sonra katı şarj ergiyik içine eninde sonunda batar. Bu durumda ısı transferi ergiyiğin düşük iletim yeteneğinden ötürü sınırlı oranda gerçekleşir. Çünkü hem ergiyik ile katı şarjın temas yüzeyi azalmıştır, hem de ısı kaynağı ile şarj arasındaki sıcaklık farkı düşüktür. Normal koşullarda yakıcı alevi ya da refrakter arasındaki sıcaklık farkı yaklaşık 550-600 °C iken, katı şarj ile ergiyik arasındaki sıcaklık farkı 90-100 °C'ye düşmüştür.

Şarj fırın içine yüklendikten sonra asal ısı transfer mekanizması radyasyondur. Tavan ve yan duvarlardan şarj üzerine radyasyon en önemli ısı transfer yöntemi iken, yanma gazlarından şarj üzerine radyasyon ikincil önemdedir. Ancak şarj sırasında kapının sık açılıp kapanması fırın refrakterlerinin soğumasına ve dolayısı ile ısı transfer oranının düşmesine neden olur. Bu nedenle şarj arabaları kullanımı önem taşır.

Isı transferinin maksimize edilmesi ile ergitme süresi % 25'e kadar kısaltılabilir ve böylece fırın verimliliği artırılabilir. Fırın içinde ve şarj boyunca uniform ısı dağılımı, ısı transferinin iyi olduğuna işaretler. Fırın içindeki ısı transferini iyileştirmenin en kolay yolları aşağıda sıralanmıştır:

- Yüksek hız yakıcıları ve/veya resirkülasyon fanı kullanımı ile fırın içinde sıcak yanma gazlarının uniform olarak dağılımı ve dolayısıyla konveksiyon ile ısı transferi iyileştirilebilir. İyileştirilmiş konveksiyon mekanizması ile ısı transfer oranı artarken, buna bağlı olarak ergitme süresi kısalır, verimlilik artar, ürün kalitesi artar ve birim enerji tüketimi azalır.
- Isı transferinin artırılmasının en kolay yolu transfer yüzeyinin temizliğidir. Ergitme fırınlarında ergiyik yüzeyini kağlayan curuf tabakasının temizlenmesi ısı transferini artırır. Bununla birlikte indirekt ısıtım fırınlarında örneğin radyan tüplerin ya da elektriksel eleman yüzeylerinin temiz tutulması da benzer olumlu etkiyi yapar.

- Değişken kapasiteli (yüksek turn-down oranına sahip) ve değişken alev boylu yakıcı kullanımı ile ısı transferi yükseltilebilir. Böylece ilk eritme, katı-sıvı faz dönüşümü ve tutma aşamalarındaki değişik miktarlardaki ısı gereksinimi ekonomik olarak karşılanabilir.

Tablo 2 : Isı transfer mekanizmalarının farklı uygulamalardaki payı.

Isı transfer mekanizması	Ergitme	Isıtma	Tutma
Gaz konveksiyonu	% 60	% 5	% 5
Refrakter duvarlardan gaz radyasyonu	% 38	% 15	% 5
Refrakter tavandan gaz radyasyonu	% 12	% 80	% 90

Bütün eritme süreçlerinde temel amaç, istenilen birim zamandaki eritme miktarına, yüksek enerji verimliliği ile ulaşmaktır. Fırına giren enerji aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilir:

Fırına giren enerji oranı = yakıcının ürettiği enerji / ergiyik yüzey alanı (kW/m²)

Fırın işletme verimliliği, yakıcı kapasitesi ve fırın tasarımına bağlı olarak, büyük ölçüde birim zamanda yapılan şarj miktarı ve şarjın fiziksel olarak fırın hacmi içindeki konumuna bağlıdır.

Bunun yanında işletme pratiği, curuf alma pratiği ve proses kontrol ile parametrelerin izlenmesi de diğer önemli noktalaradır.

Yakıcıdan metal üzerine transfer edilebilecek ısının miktarı:

- ergiyik yüzey alanı,
- refrakter sıcaklığı,
- metal sıcaklığı ve
- ergiyik üzerindeki curuf tabakasının kalınlığına bağlıdır.

4. Isı Kayıpları

Faydalı ısı fırına giren net ısıdan baca gazı kayıplarının düşümü ilşe hesaplanır. Şarja ulaşan net ısı miktarı ise faydalı ısı ile diğer kayıpların (duvar ve radyasyon kayıpları) arasındaki farktır.

Yüksek baca gazı sıcaklığı, verimsiz ısı transferinin göstergesidir. Eğer yanma gazları taşıdıkları enerjiyi şarj üzerine iletmezler ise, yüksek sıcaklıkta fırını terkederler.

Baca kayıpları aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilir:

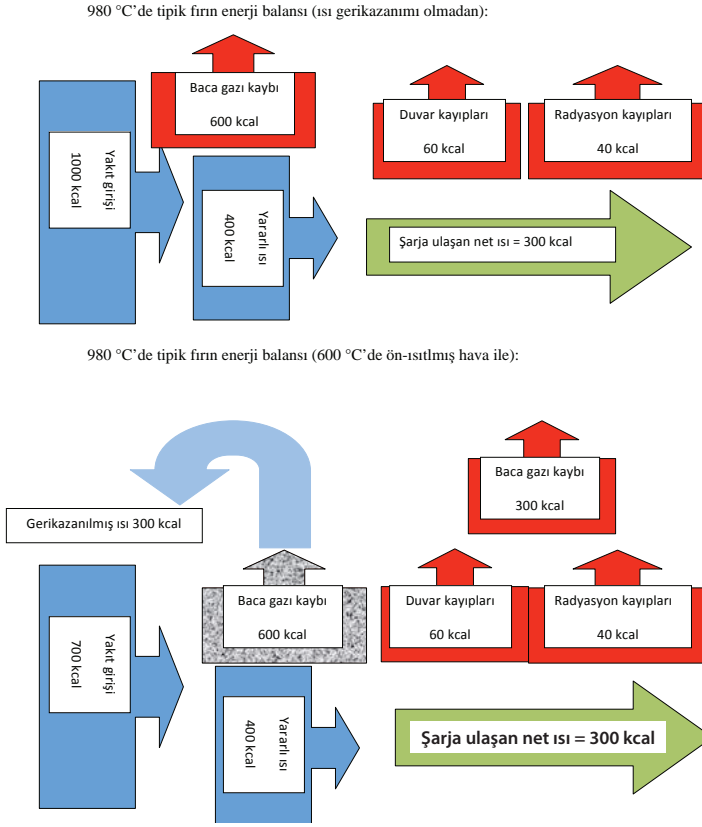
$$\text{Baca gazı kayıpları} = W * C_p * (T_{\text{baca gazı}} - T_{\text{çevre}})$$

W : baca gazlarının kütlesi,

C_p : baca gazlarının özgül ısısı (0.25 btu/lb=0.14 cal/gr),

T_{baca gazı} : atık gazların bacaya giriş sıcaklığı,

T_{çevre} : ortam sıcaklığı (genellikle 15°C).



Şekil 3: Fırın enerji dengesi

Baca gazı hacmini azaltmak için fırını aşırı yüklemekten kaçınmak ve ısı transferinin iyileştirilmesi ile birlikte aşağıda sıralanmış noktalara da dikkat etmek gerekir:

- Hava-yakıt oranının optimizasyonu, aynı zamanda yakıt tüketiminin kontrolü anlamına gelir.
- Operasyonel kayıpların (kapı kayıpları, duvar kayıpları vs) diğer önemli parametrelerdir.
- Minimum miktarda hava ile gerçekleşen tamamlanmış yanma, en verimli ısı üretim şeklidir. Verimli bir yanma ile optimum yakıt tüketimi ve kirli gaz salınımı anlamına gelir.
- Fırınlar için hem refrakter seçimi, uygulanması hem de refrakter bakımı fırın tasarımını olduğu kadar, ısıl ve enerji verimliliği içinde önem taşır. Dışarıdan soğuk hava girişine izin veren refrakter uygulaması sonucu hem yakıt tüketimi artar, hem de fırın içindeki sıcaklık dağılımı uniformluğunu kaybeder.
- Fırın tasarımı ve ertilecek şarja uygun yakıcı sistemi seçimi de oldukça önem taşır. Isıtma ya da ertitme işlemlerinin farklı aşamalarında gerekli olan farklı miktarlardaki enerji ihtiyacını karşılayabilmek için esnek üretkenliğe sahip (yüksek turn-down oranı) ve uygun alev boyu ve şekline sahip yakıcı sistemi seçilmelidir.

- Reverber tipli fırınlarda kesintili çalışma, her bir devreye alma sürecinde öncelikle refrakter yüzeylerin ısıtılması ihtiyacı nedeni ile tavsiye edilmez.

Fırının enerji verimliliğinin ölçümünde temel parametre baca gazlarının sıcaklığıdır. Yüksek baca gazı sıcaklıkları, düşük enerji verimliliği anlamına gelir.

Her bir yakıt türü için, yanma tepkimesinin tamamlanması kimyasal ya da stkiometrik olarak ideal bir yakıt-hava oranına bağlıdır (tam yanma). Örneğin 1 m³ doğal gazın yanması için 10 m³ yanma havası gerekir. Tam yanma ile yüksek alev sıcaklığı ve ısıl verimlilik elde edilir. İdeal orandan her sapma enerji veriminin düşmesine neden olur. Eger gerekenden daha az hava ile çalışılır ise, yanma tamamlanamaz ve yakıtın bir bölümü içerdiği enerjiden yararlanılmadan atık olarak sistemi terkeder.

Düşük hava ile çalışmak yanma reaksiyonunun tamamlanammasına ve bu nedne aşırı yakıt tüketimi, ve aşırı CO ve yanmamış hidrokarbon salınımına neden olur. Fazla hava kullanımı ise baca gazları ile atık ısı kaybının çok büyük oranda artmasına yol açer ve her iki durumda fırının ısıl verimliliğini ve buna bağlı olarak üretkenliğini azaltır.

Fazla hava, baca gazlarında serbest oksijen bulunmasına neden olur. Bu nedenle fazla hava miktarı, baca gazlarında bulunan oksijen miktarı ile hesaplanabilir. Bir çok yakıt rürü için baca gazlarındaki % 2 oksijen konsantrasyonu, optimum yanma reaksiyonunun göstergesidir.

Eşdeğer oran = $\phi = (A/F)_{\text{stkiometrik}} / (A/F)_{\text{pratik}}$
 (A/F) : hava yakıt oranı (kg/kg)
 $\phi > 1$ ise yakıtca zengin karışım,
 $\phi < 1$ ise yakıtca fakir karışım.

Fırın içine dışarıdan soğuk hava sızması (hava infiltrasyonu), soğuk hava fırın içine sadece yakıcıdan fazla hava olarak girmez. Eğer fırın içinde negative basınç var ise, fırın çevresinden de fırın içine girebilir. Çünkü fırın içindeki negatif basınç kapı ve diğer açıklıklardan fırın içine soğuk havayı çeker (draft etkisi). Bu soğuk hava yanma gazlarının taşıdığı enerjinin bir bölümünün kaybolmasına neden olarak, fırının enerji verimliliğini düşürür.

Duvar kayıpları, özellikle yüksek sıcaklıklarda çalışan fırınlarda, ısının bir bölümü, sürekli olarak fırın duvar, tavan ve tabanından kondüksiyon ile kaybolur.

Radyasyon kayıpları, 530 °C'nin üzerinde çalışan bütün fırınlarda radyasyon kayıpları büyük oranda ısı kaybına neden olur. Hasar görmüş refrakter, zayıf izolasyon ve kapı açma-kapanma frekansının büyük olması radyasyon kayıplarının temel nedenidir. Kapak açma-kapatma işlemleri ile kaybolan ısı, şarj, numune alma ve curuf alma sırasındaki kapak açma-kapama işlemleri de önemli bir miktarda ısı kaybına neden olmaktadır. Bu işlemlerin insane gücü yerine mekanik aletlerle yapılması, işlem süresini kısaltarak aşırı ısı kaybını önler ve özellikle şarj sırasında fırın içinde dengeli bir yüklemeye yardımcı olarak ısı transferini de iyileştirir. Aynı zamanda refrakter astarın mekanik darbeler ile hasar görme riskini minimize eder.

Diğer bir önemli nokta da fırın tasarımı ve şarj malzemesine bağlı olarak fırının yüklenme süresi ve şeklidir. Fırının homojen bir şekilde yüklenmesi hem ısı transferini arttırır hem de birim zamandaki üretimi arttırır.



Şekil 4: Şarj arabası (Sistem-Teknik) ve mekanize curuf çekme (Tomorrow-Technology)

Tablo 3: Fırın tiplerine göre ısı verimliliklerinin karşılaştırılması.

Ergitme fırın tipi	Isıl verimlilik (%)
Gaz ile çalışan pota fırını	7-19
İndüksiyon fırını	59-76
Elektrik ile çalışan Reverber	59-76
Gaz ile çalışan Reverber	30-45
Döner fırın	35
Kule tipi fırın (stack melter)	40-45

Bu ısı kayıplarının azaltılması sonucu:

- Enerji tüketimi düşer,
- Fırın toplam verimliliği artar,
- CO, NO_x ve yanmamış hidrokarbon salınımı azalır ve
- Ürün kalitesi ve fırın ömrü iyileşir.

5. Curuf Oluşumu

Fırın içindeki ergiyik metal sıcaklığı 770°C ve üzeri değerlere ulaştığında, oksidasyondaki artış nedeni ile curuf oluşumu hızlanır. Oksidasyon ile curuf oluşumu tersinir olmayan bir tepkimedir ve sıvı metal kaybı ile birlikte curuf oluşumunun temel nedenidir. Curuf oluşumu metal sıcaklığına fırın içindeki oksijenin varlığına bağlıdır. Yanlış yakıt-hava oranı ve dışarıdan görünen ya da görünmeyen açıklıklardan hava sızması ana oksijen kaynaklarıdır.

Ergiyik üzerinde oluşan curuf tabakası, yalıtkan özellikler göstermesi nedeni ile ısı transferini olumsuz yönde etkiler ve ergime işleminin gerçekleşmesi için fırın sıcaklığının aşırı yükselmesine ihtiyaç duyulur. Ancak sıcaklık artışı, aynı zamanda curuf oluşumunu da hızlandırır. Curuf tabakasının kalınlığı arttıkça ısı ihtiyacı da oldukça yüksek oranlarda artar. Prosesin doğası gereği sıcaklık yükseldikçe yakıt verimliliği düşer, oksidasyon nedeni ile metal kaybı artar ve ergimiş alüminyum hidrojen gazı kapması riski ortaya çıkarak metal kalitesi düşer.

Bu sorunları önlemek için,

- Çalışma sıcaklığı optimumda tutulmalı ve periyodik olarak ölçülmeli,
- Fırın içindeki serbest oksijen miktarı minimize edilmeli,

- Radyasyon ile ısı transferinin fırın boyunca eşit dağılımı sağlanarak, lokal sıcak noktaların oluşumu önlenmeli,
- Fırının aşırı ısıtılmasından kaçınılmalıdır. Tavsiye edilen sıcaklık, malzemenin döküm sıcaklığının 50-60°C üzerinde tutulmasıdır.

6. Isı Gerikazanımı

Yanma bazlı, fosil yakıt ile çalışan alüminyum fırınlarında, enerji kayıplarını azaltılması ve kaybolan enerjinin gerikazanımı, fırının enerji verimliliği için önem taşımaktadır. Reverber tipli fırınlarda ergitme sırasında baca gazları önemli miktarda enerjiyi kaçak olarak taşımaktadır. Buna ilaveten daha küçük kayıplar fırın duvarları ve kapı kayıpları ile de gerçekleşmektedir. Verimli bir ısı gerikazanımında ilk öncelik, baca gazı kayıplarının azaltılmasına dayanır. Baca gazı sıcaklığı arttıkça, gerikazanılabilir enerji miktarı da artar. Bununla birlikte yüksek baca gazı sıcaklıklarına, ergitme işleminin belirli aşamalarında ulaşılır. İlk şarj zamanı, baca gazı sıcaklığı düşüktür ve ergiyik ile şarj arasındaki sıcaklık farkı nisbeten yüksektir. Bu aşamada enerji, yanma gazlarından şarj üzerine transfer edilir ve sonuç olarak baca gazı sıcaklığı düşüktür. Şarj ergimeye başladıkça, şarj ile fırın atmosferi arasındaki sıcaklık farkı düşmeye başlar, enerji transferi azalır ve baca gazlarının sıcaklığı yükselmeye başlar. Şarj tamamen ergidiğinde, ısı transferi minimuma ulaşır ve bu arada baca gazı sıcaklığı maksimum olur. Prosesin bu aşamasında, ergimiş metalin döküm sıcaklığına ulaşması için fırın ısıtılır ve bu aşamada baca gazları maksimum sıcaklığa ulaştığı için, maksimum enerjinin geri kazanımı mümkün olacaktır.

Herhangi bir fırında ısı gerikazanımı teknik olarak tasarlanırken, ısı üretimi ve gerikazanımı dengesinin kurulabilmesi için aşağıdaki kriterler dikkate alınmalıdır:

- Üretimin devamı ve teknik emniyet açısından gerikazanım sisteminin otomatik ya da manuel olarak kumanda edilebilmesi (ana sistemden izole olarak ya da by-pass ile),
- Ölçüm ve teknik emniyet açısından basınç ve sıcaklığın sürekli kontrol edilmesi,
- Gerikazanım sistemi kontrol araçlarını, fırın kontrol araçları ile uyumlu ya da birlikte çalışabilmesi gerekmektedir.

a. Kazanılan Isının Şarjın Ön-ısıtılmasında Kullanılması

Şarj üzerine uygulanacak ikincil ön-yakma havasının sıcaklığı, hem metal verimi, hem olası kondensasyon reaksiyonları hem de ön-yakma odası refrakterlerin zarar görmemesi açısından önemlidir.

Özellikle hurda ergiten tesislerde ön-ısıtma yağ,nem,boya ve lak gibi fiziksel kirliliklerin uzaklaştırılması için de önemli bir işlemdir. Ergitme öncesi bu kirliliklerin uzaklaştırılması ile oksodasyon sonucu oluşan curuf miktarı azaltılarak, daha yüksek metal verimlerine ulaşılabilir. Ön-ısıtma uygulanmış şarjın erime sırasında getirdiği diğer önemli bir avantaj da daha düşük alev sıcaklığı ve fırın sıcaklığının yetreli olması ve böylece daha az NO_x salınımidir.

Bununla beraber ön-ısıtma odasında uniform sıcaklık dağılımı hem ısının efektif kullanımı hem de istenmeyen oksidasyon yoluyla metal kaybının önlenmesi açısından önemlidir.

b. Kazanılan Isının Yanma Havasının Ön-ısıtılmasında Kullanılması

Alüminyum ergitme ya da tutma fırınlarında en yaygın kullanıma sahip enerji tasarrufu yöntemlerinin başında, yanma havasının gerikazanılmış ikincil enerji ile ısıtılması gelir. Çünkü bu tip fırınlarda ana enerji kaybı, yanma gazlarının taşıdığı ısının bacadan kaçmasıyla

gerçekleşir. Bu ısının ikinci bir kaynak olarak, yanma havasının ısıtılmasında kullanılması ile sağlanab,ilecek enerji tasarrufu doğrudan yanma gazlarının sıcaklığına ve yakıcılarda kullanılan hava-yakıt oranına bağlı olarak, baca gazının O_2 içeriğine bağlıdır.

Yanma havasının ikincil enerji ile ısıtılmasının getireceği ana faydalar aşağıda sıralanmıştır:

- Ön-ısıtılmış hava kullanımı ile daha yüksek alev sıcaklıklarına ve dolayısıyla daha yüksek radyasyon ile ısıtransferi oranlarına ulaşılabilir. Örneğin $15^\circ C$ 'den $540^\circ C$ 'ye ısıtılmış yanma havası kullanıldığında, doğal gaz için teorik alev sıcaklığı yaklaşık olarak $1950^\circ C - 2715^\circ C$ aralığında olacaktır. Böylece alev radyasyonu ile ısı iletimi artacaktır.
- Fırına giren faydalı ısının miktarı artacak ve baca kayıpları azalmış olacaktır. Fırın içindeki alüminyum şarj ister sıvı, ister katı halde olsun, ihtiyacı olan ısının büyük bölümününü doğrudan alevden güçlü radyasyon ile alacaktır. Alev radyasyonu oranının artırılması ile fırın duvar ve tavanının aşırı ısıtılması ve buna bağlı oluşabilecek hasarlar minimize olacaktır.
- Yüksek alev sıcaklığı ve buna bağlı olarak yüksek alev radyasyonu, fırının birim zamanda ergiteceği alüminyum miktarının artmasına neden olacaktır, yani fırının üretim verimliliği artacaktır. Ancak burada önemli olan nokta "aşırı ısınma"nın engellenmesidir. Çünkü aşırı ısınma ile hem yakıt tüketimi artar, hem oksidasyon nedeni ile metal kaybı artar, hem de sıvı metali hidrojen gazı kapma riski nedeni ile metal kalitesi düşer.
- Diğer bir önemli noktada, yanma havasının ısıtılması sonucunda yakıcılarda oluşan yüksek sıcaklık nedeniyle "gaz kusma" probleminin oluşması ve böylece hava-yakıt oranının bozulmasıdır. Bu nedenle hava-yakıt oranı periyodik olarak ya da otomatik olarak kontrol edilmelidir.

Ön-ısıtılmış hava kullanımının yol açabileceği en önemli sorun ise, yanma reaksiyonunun çok hızlı ve yüksek sıcaklıklar doğurması nedeni ile NO_x salınımindaki artıştır.

Yanma havasının gerçek sıcaklığı ile ikincil enerji ile ısıtma sonucundaki sıcaklığının oranı ile işlem verimi hesaplanabilir. Ancak termodinamik yasaları uyarınca hiçbir zaman % 100 yanma verimine ulaşamaz.

Rekuperatörler

Sistemin esası sıcak yanma gazlarının taşıdıkları ısıyı bir temas yüzeyi aracılığı ile yanma havasına transfer etmeleridir. Yanma havası ısınırken doğal olarak yanma gazlarının sıcaklığı düşer ve sonuç olarak baca gazları daha düşük sıcaklıkta fırını terkederler. Farklı tasarımlarda rekuperatörler vardır. En basit olanı tüp ya da radyan tipli olanlarıdır. Tüp yüzeyi ısı transfer yüzeyi olarak davranır.

Rejeneratif Sistemler

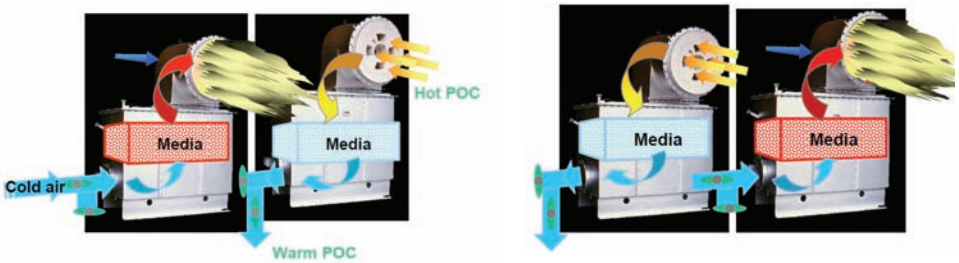


Şekil 5: Rejeneratif yanma sistemi (Sistem-Teknik)

Son 15-20 yıldır alüminyum endüstrisinde geniş kullanım alanı bulan bir teknolojidir. Yüksek yakıt verimliliği ve üretim yeteneği sağlaması nedeni ile bir çok işletme ergitme ve tutma fırınlarını rejeneratif yakma sistemleri ile donatmıştır. % 50-60'a kadar yakıt tasarrufuna olanak vermesine karşın, geleneksel yakıcılara göre yüksek yatırım ve bakım maliyeti ve NO_x salınımı dezavantajlarıdır.

Özellikle büyük kapasiteli Reverber fırınlarda kullanılan rejeneratif sistemlerde, baca gazları ile taşınan ısının bir bölümü depolanarak, yanma havasının ısıtılmasında kullanılır. Sistem de genellikle iki yakıcı vardır ve bunlar nöbetleşe çalışırlar. Rejeneratif sistemlerin kullanımı ile hem alev sıcaklığı yükseltilebilir hem de fırına giren faydalı ısı miktarı artar. Böylece yakıt tüketimi düşerken, kirli gaz salınımı da azaltılmış olur.

Yakıcının bir tanesi normal olarak çalışırken, diğer yakıcı yanma havasının yaklaşık % 80-90'nunu çekerek, seramik toplardan oluşan yataкта toplar ve ikinci yakıcı devreye girdiğinde yanma havası olarak, toplandığı sıcak gazları verir.



Şekil 6: Rejeneratif yanma sistemi

Tablo 4 : 1175 °C’de çalışan bir fırın için ön-ısıtılmış hava kullanımı ile yakıt tasarrufu oranı

	Ön-ısıtılmış hava sıcaklığı (°C)	Faydalı ısı (%)	Yakıt tasarrufu (%)
Radyasyon reküperatörü	370	52	25
Radyasyon-konveksiyon reküperatörü	540	60	33
Rejeneratif sistem	980	78	48

Tablo 5 : Ön-ısıtılmış yanma havası kullanımının ergitme oranı ve enerji tüketimine etkisi

	Isı gerikazanımı olmadan	Rekuperator + yüksek hızlı yakıcı sistemi	Rejeneratif yakıcı sistemi
Ergitme oranı (kg/m ² /saat)	250	400	350
Enerji tüketimi (kcal/ton)	850 000	650 000	550 000

7. Oksijence Zenginleştirilmiş Yanma Havası Kullanımı

Yanma, yakıt ile oksidan arasında ısı oluşturan bir kimyasal reaksiyondur. Oksidan olarak genellikle hava kullanılır (havanın % 21’i oksijendir). Yanma havası içindeki oksijen konsantrasyonunun % 21’i geçtiği zaman “oksijence zenginleştirilmiş hava” tanımı kullanılır. Yanma havası içinde oksijen konsantrasyonunun artması, yanma ürünü gazlarda azotlu bileşiklerin azalması ve aynı zamanda azotlu bileşiklerle kaçan ısının azalması, yani sistemin ısı veriminin artması anlamına gelir.

Yanma havası olarak standart havanın kullanıldığı fırınlarda 1100 °C’de baca gazlarının O₂ içeriği % 2 ve faydalı ısı oranı % 46 oranındadır. Aynı fırına giren 100 birim brüt ısının sadece 46 birimi ergitme işlemi için kullanılabilir. Ancak standart hava yerine O₂ kullanıldığında faydalı ısı oranı % 75’e kadar çıkabilir.

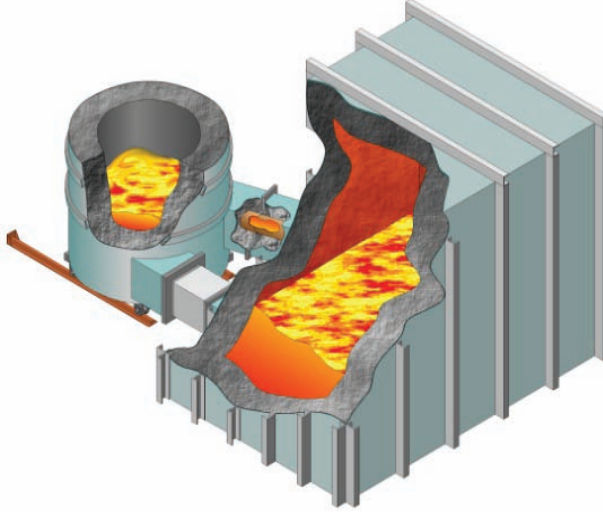
Yanma havası olarak standart hava kullanıldığında ortaya çıkan azot , sadece çevresel sorun yaratmakta kalmaz, aynı zamanda üretilen ısının bir bölümünü taşıyarak, kaybolmasına da neden olur. 1100 °C’de çalışan bir ergitme fırınında yanma havası olarak oksijen kullanıldığında yakıt tüketimi yaklaşık olarak % 38 düşer. Düşük yakıt tüketimi aynı zamanda düşük gaz salınımı anlamına da gelir.

**Şekil 7:** Yanma havası olarak oksijenin kullanıldığı yakıcı

Oksijen ile zenginleştirilmiş yanma havası kullanıldığında, alev sıcaklığı yükselecek, bu da ısı iletimini arttıracaktır. Doğal gaz ile çalışan sistemlerde, geleneksel yakıcılarda maksimum alev sıcaklığı 1850°C iken, yanma havası olarak oksijen kullanım ile alev sıcaklığı 2700°C'ye kadar yükseltilebilir. Bu radyasyon ile ısı iletiminin artması anlamına gelir. Yakıcı alevinden şarj üzerine radyasyon ile ısı iletimi, oksijen kullanılan yakıcılarda, hava kullanılan geleneksel yakıcılara göre 4 kez daha yüksektir. Artan ısı iletimi hem fırının ergitme hızını arttıracak hem de enerji tüketimini azaltacaktır.

Yanma işleminin verimliliğinden dolayı atık gaz ve atık gazların kaçıracağı enerjinin oluşumu, geleneksel sistemlere göre daha düşük olacaktır. Havada 3 adet inert azot molekülüne karşın, 1 adet oksijen molekülü vardır. Yanma sırasında azotun hiç bir katkısı yoktur, ancak yanma olarak hava kullanıldığında, azotunda ısıtılması gerekecektir ve böylece bir miktar enerji azotun ısıtılması nedeni ile kaybolacaktır. Ancak yanma havası yerine oksijen kullanıldığında, bu sorun ortadan kalkacaktır. Oksijenli yanma sistemleri, geleneksel sistemlere göre yaklaşık %70 daha az atık gaz üretir.

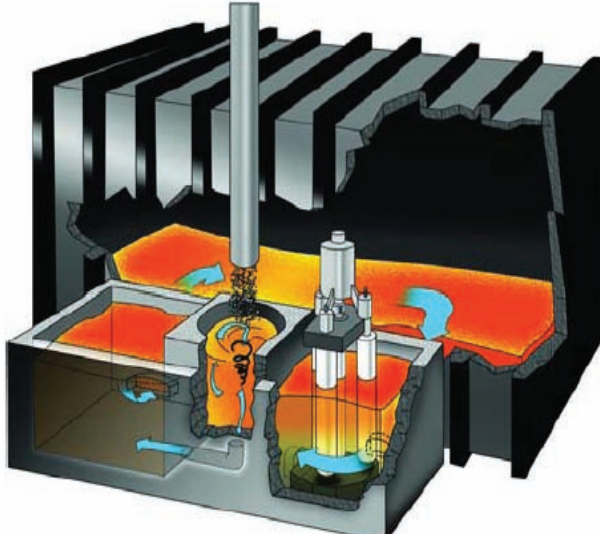
8. Ergiyik Metali Karıştırılması



Şekil 8: Elektro-manyetik pompa ile desteklenmiş Reverber Fırını (EMP)

Ergiyik metal sirkülasyonu elektromanyetik ve mekanik pompalarla aracılığı ile, fırın içinde metali sirküle edilmesi prensibine göre çalışır. Operasyonel anlamda, sirkülasyon pompası olarak ister elektro-manyetik, ister mekanik olsun, ergitme sistemlerine temel katkı sağlar:

- Fırın içinde metal sirkülasyonu ile üretim ve enerji verimliliği ve daha yüksek kaliteli ürün üretebilme yeteneği,
- Elektro-manyetik pompanın kendisi, mekanik pompaya ise entegre edilen sistemler yardımı ile, özellikle ince kesitli hurdaların ergitilmesine uygun şarj odası özelliği,
- Geleneksel Reverber tipli fırınlara göre daha az metal kaybı ile çalışmaya olanak veren ve daha ergonomik farklı fırın tasarımları (ikiz kamaralı ve balkonlu fırınlar).



Şekil 9: Mekanik sirkülasyon pompası ile desteklenmiş, balkonlu Reverber fırını (Metaullics)

Ergimiş metali sirkülasyonu ile metal banyosu içindeki sıcaklık farklarını ortadan kaldırarak, uniform bir sıcaklık dağılımı sağlar. Örneğin 900 mm derinliğe sahip geleneksel bir Reverber fırınında ergiyiğin tabanı ile yüzeyi arasında yaklaşık 50-85°C sıcaklık farkı vardır. Ancak sirkulasyon ile bu fark 10-15°C'ye kadar düşerek, uniform bir sıcaklık dağılımı sağlanarak, ısı transfer oranı artırılabilir. Ergiyik yüzeyindeki yüksek sıcaklık nedeni ile artan curuf oluşturma ve hidrojen gazı kapma riski azaltılabilir.

Metal sirkülasyonu aynı zamanda katı şarj ile ergiyik arasındaki temas yüzeyini sürekli olarak büyüttüğü için ergime hızını ve dolayısıyla fırın üretkenliğini artırır.

Özellikle alaşım alüminyum üreten tesislerde, alaşım elementlerinin alüminyum içinde homojen dağılımı oldukça önemlidir. Metalin sirkülasyonu bu süreci hızlandırır ve alaşım elementlerinin homojen dağılımını sağlar.

Sirkülasyonun ergiyik içindeki ısı dağılımını düzenlediğinden yukarıda söz etmiştik. Düzenli karıştırma hareketi ile ergiyik yüzeyinde absorblanan ısı konveksiyon ile ergiyik derinliğine ulaştırılır. Böylece ısı transfer oranı artar ve fırının toplam enerji veriminde iyileşme görülür. Aynı zamanda ergiyik yüzeyinin absorbladığı ısıyı derinlere göndermesi yüzey sıcaklığını da düşürür. Böylece yakıcı ile ergiyik yüzeyi arasındaki sıcaklık farkı büyür ve radyasyon mekanizmasını etkinliği artır.

Karıştırma hareketi ile ergiyik yüzey sıcaklığının düşmesi yanı ısı transfer oranının büyümesi refrakter astarın daha az ısı absorblamasını da beraberinde getirir. Böylece refrakter sıcaklığı ve dolayısıyla yanma gazı sıcaklıklarında 80-115°C'lik bir azalma gerçekleşir. Bu durum refrakter ömrünün uzamasını sağlar.

Bilindiği gibi curuf oluşumu sıcaklığa duyarlıdır. Düzenli karıştırma ile ergiyik yüzey

sıcaklığının düşmesi oksidasyon riskini azaltır.

Sonuç olarak düzenli metal sitkülasyonu ile enerji tüketimi % 15-25 oranında düşer, refrakter ömrü uzar, minimum % 0.25 metal verimi artar ve ergitme süresi dolayısıyla fırının üretim hızı % 10-50 iyileşir.

9. Kirli Gaz Salınımının Kontrolü

Karbon monoksit, tamamlanmamış yanma reaksiyonu sonucunda yan ürün olarak oluşur.

Oluşum nedenleri:

- Zayıf hava-yakıt oranı, yakıcıda yanma için gerekenden daha az oksijen var ise, yanma tamamlanamaz ve O₂ yerine CO oluşur,
- Hava-yakıt oranındaki dengesizlik sebebi ile yanma reaksiyonunun tamamlanabilmesi için gerekli zamanın olmaması,
- Yakıcı alevinin soğuması, özellikle ergitmenin başlangıcında alev soğuk şarja temas ederek, soğur,
- Unutulmaması gereken önemli bir nokta da, yanma reaksiyonunun bir kimyasal reaksiyon olduğu ve bu reaksiyonun başlayabilmesi için bir miktar enerjiye gereksinim duyulduğudur.

Aynı zamanda reaksiyonun devamı içinde yine üretilen ısı enerjinin bir bölümü tüketilir. Eğer oluşan ısı, yakıcıdan çok hızlı bir şekilde uzaklaşırsa, kimyasal reaksiyon durur ve CO oluşmaya başlar.

Azot oksit, alev sıcaklığı 1480 °C'nin üzerine çıktığında oluşmaya başlar. Oluşum nedenleri:

- Ön-ısıtılmış hava ve oksijence zenginkeltirilmiş hava kullanımı alev sıcaklığını artırır. Artan alev sıcaklığına bağlı olarak NO_x salınımı artar.
- Fırın içindeki fazla hava (yakıcıdan ya da fırın dışından içeri sızan hava) mışktarına bağlı olarak fırın içinde NO_x konsantrasyonunun yüksek olması,

Tablo 6: Fazla hava oranına bağlı olarak NO_x konsantrasyonunun değişimi ppm (mg/Nm³).

Fazla hava %'si	Yanma sıcaklığı (°C)	
	16 °C	230 °C
0	40 (80)	75 (150)
10	55 (110)	100 (200)
25	65 (130)	125 (250)
50	85 (170)	265 (530)

Tablo 5'den de görüleceği gibi fazla havanın (burada kastedilen fazla hava yakıcıdan gelen fazla hava ve fırın dışından içine sızan havanın toplamı) % 0'dan % 25'e çıktığında NO_x oluşma eğilimi % 53 oranında artmaktadır.

Sonuç olarak, yüksek alev sıcaklığı, doğru yakıt/hava oranı ve sıcak yanma gazlarının fırın içinde yeterince kalmasının sağlanması ergitme fırın tasarımında ana prensiplerdir.

10. Sonuç

Çalışan firmalarda alınabilecek önlemler ve ilave yatırımlar sonucu, enerji verimliliğini iyileştirmeye yönelik iyileşmeler, aşağıdaki tabloda özetlenmiştir. Isı kayıplarının azaltılması, yüksek enerji verimliliği ile aynı zamanda düşük metal kaybı ve üretim artışı anlamına gelmektedir.

Tablo 7: Enerji verimini artırıcı önlemler

Önem	Isı transferinin iyileştirilmesi	Baca gazı kayıplarının azaltılması	Eş sıcaklık dağılımı	Oksidasyon nedeniyle metal kaybı	Verimlilik
Fırın performansının iyileştirilmesiyle;					
Fırında depolanan ısı miktarının azaltılması		❖		❖	❖
Duvar kayıplarının azaltılması		❖			❖
Kapı açma-kapama ve yükleme kayıplarının azaltılması		❖		❖	❖
Hava-yakıt oranının iyileştirilmesi	❖	❖		❖	❖
Dışarıdan hava sızmasının önlenmesi	❖	❖	❖	❖	❖
İlave ekipman ve sistemler ile;					
Atık gaz gerikazanımı ile:					
Yanma havasının ısıtılması	❖	❖			❖
Şarjın ön-ısıtılması		❖	❖	❖	❖
Oksijen ile zenginleştirilmiş hava kullanımı	❖	❖		❖	❖
Proses kontrolün otomasyonu	❖	❖	❖		❖
Sirkülasyon pompaları kullanımı	❖		❖	❖	❖
Fırın yükleme ve curuf almanın mekanize edilmesi	❖	❖		❖	❖

Kaynakça

1. Energy Efficient Operation of Secondary Aluminum Melting Furnaces / P.E. King – J.J. Hatem – B.M. Golchert / Furnace Systems Technology Workshop: Emerging Technologies and Energy Efficiency / TMS 2006
2. Recent Technological Developments / Peter Whiteley / Aluminum Cast House Technology – Eight Australasian Conference / TMS 2003
3. A Database of Energy Reduction Options for the Netherlands 1995-2020 / E.A. Alsema / Sector Study for Non-Ferrous Metals Industry / October 2000
4. The Next Generation of Combustion Technology for Aluminum Melting / David G. Schalles / www.bloomeng.com
5. Industrial Application of DOE Energy Savings Technologies to Aluminum Melting / Cynthia K. Belt – Brian M. Golchert – Paul E. King – Roy D. Peterson – Joseph L. Tessandori / LM 2006
6. Guide to Energy Efficiency in aluminum Smelters / Pierre Boullargeon – Dominique Lecterc – Hakim Zahar / Aluminum Association of Canada / 1998
7. Analysis of Combustion Characteristics in a Aluminium Melting Furnace / L. Lazic – A.

- Varga – J. Kizek / Metalurjiya / Issue:44 / 2005
8. Oxygen Enhanced Combustion Provides Advanages in Aluminum Melting Furnaces / Stewart Jepson – Peter Van Kompen / Industrial Heating / June 2005
 9. Advanced Melting Technologies: Energy Saving Concepts and Opprtunities for the Metal Casting Industry / BCs Inc. / November 2005
 10. Molten Metal Pumps Improve Performance of Aluminum Reverberatory Furnaces / Foundry Insight / Volume:3 Issue:2 / May 2009
 11. Advanced Scalable Clean Aluminum Melting Systems / U.S. Department of Energy – Energy Efficiency and Renewable Energy / November 2004 / www.eere.energy.gov/industrial.html
 12. Reducing the Environmental Impacts of Melting Process for aluminum Casting Production / Phil Ramsell / www.ramsell-naber.co.uk
 13. Improving Aluminium Melting Using Pumping / Brian Golchert – Hossam Metwally – Paul King – Chris Vild / Furnace Sytems Technology Workshop : emerging Technologies and energy Efficiency / TMS 2006
 14. Advances in Molten Metal Pump Technology Expand the Capability of Aluminum Reverberatory Furnace Production Rates / Mark A. Bright – Richard C. Chandler – Richard S. Henderson / Light Metals 2007
 15. Efficient Process Heating in the Aluminum Industry / U.S. Department of Energy – Energy Efficiency and Renewable Energy / www.oit.doe.gov
 16. Energy Efficiency Planning and Management Guide / Canadian Industry Program for Energy Conservation
 17. Industrial Combustion Vision / U.S. Department of Energy – Energy Efficiency and Renewable Energy / May 1998 / www.oit.doe.gov
 18. Improving Industrial Burner Design with Computational Fluid Dynamics Tools / Workshop Report / U.S. Department of Energy Office of Industrial Technologies and Sandia Laboratory / September 2002
 19. A Control Strategy for high Production Aluminum Furnaces / Don Whipple / 2004 / www.bloomeng.com
 20. Improving Process Heating System Performance – A Sourcebook for Industry / U.S. Department of Energy – Energy Efficiency

SİLİSYUM KARBÜR ESASLI REFRAKTERLERDE BAĞLAYICI OLARAK ETİL SİLİKAT VE KOLLOİDAL SİLİKA KULLANIMININ ÜRÜN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Kemal DÖNERTAŞ, Zeynep TAŞLIÇUKUR, Nilgün KUŞKONMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖZET

Bu çalışmada, silisyum karbür toz malzeme ile bağlayıcı olarak etil silikat veya kolloidal silika karıştırılarak elde edilecek olan refrakter malzemenin özellikleri araştırılmıştır. Üç farklı tane boyutundan hazırlanan silisyum karbür toz harmanı hazırlanan etil silikat veya kolloidal silika bağlayıcı ile karıştırılıp silikon kalıplara dökülmüştür. Elde edilen plakalar kurutulduktan sonra dört farklı sinterleme sıcaklığında (1100°C,1400°C,1500°C ve 1600°C) 2 saat süre ile sinterlenmiştir. Sinterlenmiş numunelerde, pişme küçülmesi, kütle yoğunluğu, porozite ve üç noktada eğme dayanımı değerleri sinterleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Etil silikat, Kolloidal silika, Silisyum karbür*

ABSTRACT

In this study, properties of silicon carbide refractory material, which was mixed with binders such as ethyl silicate and colloidal silica, were investigated. Silicon carbide powder with different grain size was mixed with binder and poured into silicon mould. The obtained plates were dried at different sintering temperatures (1100°C,1400°C,1500°C ve 1600°C) for 2 hours. Fire shrinkage, bulk density, porosity and bending strength of sintered samples were observed as a function of sintering temperatures.

Keywords: *Ethyl silicate, Colloidal silica, Silicon carbide*

1-Giriş:

Silisyum karbür, hafif elementlerden meydana geldiğinden ve sağlam kovalent yapıya sahip olduğundan, düşük özgül ağırlığa (3.2 gr/cm³), düşük termal genleşme katsayısına, yüksek termal iletkenliğe, kimyasal inertliğe, ergiyik metal ve cüruf tarafından düşük ısılatılabilmek özelliğine ve yüksek dekompozisyon sıcaklığına (2985 °C) sahiptir[1,2].

Silisyum karbür yüksek termal iletkenliği nedeniyle kullanışlı bir refrakter malzemedir. Silisyum karbürün elektriksel özellikleri ısıtma elementi olarak da kullanılabilceğini göstermektedir. Bu tip uygulamalarda SiC'ün yüksek yoğunlukta, sinterlenmiş malzemelerden olması şart değildir[1].

Seramik sanayinde, pişirme sürecinde ince seramikleri korumak ve destek vermek amacıyla üretilen kasetler veya fırın malzemeleri silisyum karbür refrakterlerden yapılabilmektedir. Kasetler yuvarlak, oval veya dikdörtgen şeklinde olabilirler. Fırın arabası üzerine konulan bu kasetlerin içine ince seramik ya da porselen tabaklar konulmakta ve kasetler üst üste dizilerek

fırında pişirilmektedir. Bu şekilde tabaklar yüksek ısıdan korunduğu gibi alevlerden, küllerden ve sülfürlü gazlardan korunmuş olurlar [3].

Porselen fabrikalarındaki tünel fırınlarda kullanılan SiC kasetlerinin ömrü yaklaşık bir yıldır. 100-200 defa kullanımdan sonra bu kasetler kullanım dışı kalmaktadır [4].

Genellikle kordierit, mullit ve silisyum karbür malzemeden yapılmakta olan refrakter fırın malzemelerinde istenen özellikler; refrakterlik, ısı şok dayanımı, sıcak yükte dayanım, uzun servis ömrü ve ufalanmama olmaktadır. Fırın malzemelerinde yüksek sıcaklık malzemeleri, örneğin silisyum karbür kullanıldığında malzemenin mukavemeti ve sıcaklığa dayanımı artmaktadır [5].

Seramik fırınlarında kullanılan silisyum karbür fırın malzemeleri, ortaya çıkmalarından itibaren gelişme süreci göstermişlerdir. İlk örnekleri olan ve yaygın kullanım ortamı bulamayan kil bağlı türünü göz ardı edersek, bunların, Rekristalize, Nitrür Bağlı ve Reaksiyon Bağlı (Si infiltreli) olmak üzere üç nesil halinde gelişme gösterdikleri görülmektedir.

Bağlayıcı olarak kullanılan kil, pişme sırasında sıvı fazı meydana getirmektedir. Düşük viskoziteli fazın yüksek sıcaklıkta mukavemeti olumsuz etkilemesi nedeniyle bu tür malzemenin uygulaması kısıtlı kalmıştır.

Rekristalize SiC üretiminde, iri ve çok ince fraksiyonlardan meydana gelen hammadde karışımı kullanılır. Pişirme işlemi sırasında çok ince fraksiyon buharlaşarak iri tanelerin köşelerinde yeniden kristallenir (rekristalizasyon) ve taneler arası bağlayıcı faz oluşur. Üründe porozite oranı yaklaşık % 15-18 gibi yüksek seviyede olduğundan mekanik mukavemet ve oksitlenmeye karşı direnç özellikleri günümüzün standartlarını karşılamaktan uzak kalmıştır.

Nitrür bağlı Silisyum Karbür, serbest silisyum ilave edilen bir SiC bünyenin, azot ortamında pişirilmesi sırasında silisyum nitrür (Si_3N_4) bağ oluşumu sonucunda üretilir. Silisyumun azot gazı ile reaksiyona girmesi sonucu meydana gelen silisyum nitrür, hacimsel genleşme meydana getirerek, orijinal porozitenin daralmasını sağlar. Silisyum nitrür bağlayıcı fazı mikrogözenekli bir yapıya sahip olup, malzemede ayrıca camsı bir bağlayıcı faz bulunmaz. Şekillendirme, rekristalize SiC'da olduğu gibi genellikle slip döküm yöntemiyle yapılır. Pişme sonrası üründe %10 - 11 seviyesinde bir porozite seviyesi bünyede kalır.

Reaksiyon bağlı (veya silisyum infiltreli) SiC, açık porları silisyum infiltrasyonu ile kapatılmış silisyum karbür bünye yapısına sahiptir. Pişirme işlemi sırasında silisyum eriyerek ve karbon fazı ile reaksiyona girerek SiC partiküllerle reaksiyon bağ yapısı oluşturur ve partiküller arasındaki tüm porlara infiltrasyon sağlar. Böylece meydana gelen hacimsel artış porozitenin kapanmasını sağlarken, arta kalan porlar da silisyum tarafından dolar. Reaksiyon bağlı SiC fırın malzemelerinin şekillendirilmesinde ekstrüzyon veya slip döküm yöntemleri kullanılabilir[6].

Silisyum karbür fırın malzemelerinin servis ömrünü belirleyen etkenlerin başında oksitlenme gelir. Por yapısının içerisinde oksijen ile reaksiyon sonucu, zamanla silisyum karbür, silisyum oksite dönüşmeye başlar. SiO_2 fazı oluşumu ile hacimsel genleşmenin de meydana gelmesi sonucu, SiC bünyede tahribat zaman içerisinde gelişir[6].

2- Alkol ve Su Bazlı Bağlayıcılar:

Alkol bazlı bağlayıcılar (hidrolize edilmiş etil silikatlar) solüsyon halinde temiz sıvılardır. Su bazlı sollar ise (sulu kolloidal silika sollar) süt renginde ve serbest bırakıldıklarında diplerinde bir çökelti oluşan süspansiyon halinde sıvılardır.

Alkol bazlı bağlayıcılar asit karakterlidirler ve yüksüz parçacıklara sahiptirler. Su bazlı sollar ise alkalidirler ve negatif yüklü parçacıklara sahiptirler. Bu durumda her 2 tip bağlayıcının da kendi kendine bağ yapma yeteneği yoktur.

Bağlayıcılarda bulunan parçacıkların yüzeylerindeki yükler içinde buldukları sıvının pH'ına göre değişir. Bu sebeple sıvının pH'ın değiştirilmesi ile bağ yapma yeteneği her 2 tip bağlayıcıya kazandırılabilir.

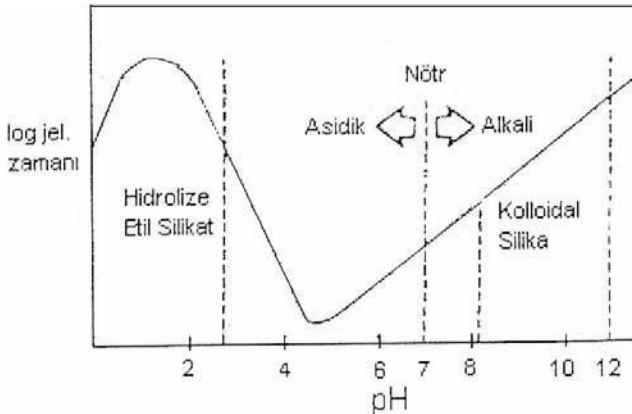
Nötralizasyon işlemi ile $pH = 7$ ye getirilerek her 2 bağlayıcının da jelleşmesi sağlanır. $pH = 7$ 'de her 2 tip bağlayıcıda karışık ve çekici yüklü parçacıklar oluşur.

Alkol bazlı bağlayıcılar küçük parçacıklara, su bazlı bağlayıcılar ise büyük parçacıklara sahiptirler.

Bu sebeple alkol bazlı bağlayıcılardan elde edilen jelin dayanımı su bazlı bağlayıcılardan elde edilen jele göre daha iyidir.

Su bazlı bağlayıcılardan elde edilen jelin dayanımını artırmak için havada kurutma ile büyük parçacıklar yoğunlaştırılıp zincir sayısı artırılır. Bu yoğunlaştırma işlemi sonucunda bağlayıcıdaki silika konsantrasyonu jelleşmeden önce % 65'lere kadar çıkar.

Alkol bazlı bağlayıcılarda havada kurutma işlemi ile çok daha düşük silika konsantrasyonunda zincirler oluşur ve sert kabuklar ortaya çıkar. Su bazlı bağlayıcılar 1 nm ile 200 nm arasında çok ufak silika parçacıklarından oluşmuştur. Birçok dökümcü 30 nm boyutu civarında silika parçacığı içeren solları kullanmaktadır. Havada kurutma ile su bağlayıcıdan çekilir ve parçacıklar birbirlerine daha iyi yapışır. Bunun sonucunda dayanım artar[7]. Şekil 2.1'de ortamın pH'ına göre tespit edilmiş olan jelleşme süreleri verilmiştir.



Şekil 2.1. Silika bağlayıcılarının pH değerinin jelleşme zamanına etkisi [8]

Buna göre en kısa sürede jelleşme pH=7 de gerçekleşmektedir. Su bazlı bağlayıcılar negatif yüklü parçacıklara sahip olduğundan tuz gibi iyonların su bazlı bağlayıcılara katılmasıyla ortamda çekici yükler oluşmaya başlar. Pozitif yüklü iyonlar (tuzlar) negatif yüklü silika parçacıkları arasında ufak köprüler oluştururlar ve silika parçacıklarını bağlarlar. Bunun sonucunda havada kurutma aşamasında daha düşük silika konsantrasyonunda jelleşme gerçekleşir[7].

2.1. Etil Silikatın Kullanım Alanları ve Bağlayıcı Olarak Hazırlanması:

Etil silikat renksiz, yumuşak ester benzeri kokulu sıvı bir maddedir. Buharlaştırma sıcaklığı 168°C, donma sıcaklığı ise -77 °C'dir[9].

Etil silikatın başlıca kullanım alanları refrakter ve döküm endüstrileridir. Önemli bir miktarı boya sanayiinde kullanılır. Özellikle çinko esaslı, korozyona karşı kullanılan boyaların hazırlanmasında kullanılır. Refrakter ve döküm endüstrisinde etil silikat kullanılmasının sebebi, elde edilen bağlayıcıların curuf yapıcı eleman içermemesidir [10].

Etil silikat kullanarak yapılan döküm yöntemiyle endüstriyel refrakter üretimi karmaşık parçaların üretimi için uygundur. Etil silikat bağlı refrakterlerin son yüzey kaliteleri iyidir. Dökümlerde, kurutma ve sinterleme sırasında oluşan ufak büzülme olsa bile yine de kusursuz boyutlar elde edilebilmektedir[11].

Etil silikat bağlı refrakterler çeşitli tipte ve boyutta nozullarda, çelik dökümünde kullanılan sürmeli vana sistemlerinde, cam endüstrisinde, fırın bloklarında ve parçalarında, potalarda ve yalıtkan parçalarda kullanılmaktadır[10].

Etil silikat, silisyum tetraklorür ve alkolün doğrudan reaksiyonu ile hazırlanmaktadır. Silisyum tetraklorür ve etanolden, etil ortosilikat hazırlanması reaksiyon (1)e göre olmaktadır.



Hidrojen klorür yan üründür. Endüstriyel metil alkol kullanılarak elde edilen etil silikat % 40 (ağırlıkça) silika içerir ve teknik etil silikat olarak adı geçer. Etil silikat 40 olarak gösterilirler. Etil ortosilikat %28 (ağırlıkça) silika içerir. Refrakter ve döküm sanayiinde teknik etil silikat (etil silikat 40) tercih edilmektedir çünkü teknik etil silikat etil ortosilikata göre daha fazla silika içermektedir.

Etil silikatın kendi kendine bağ yapma yeteneği yoktur. Etil silikat önce hidroliz işlemine tabii tutulmalıdır. Daha sonra polimerizasyon işlemi uygulanır ve jel haline gelir. Elde edilen rijit jel çeşitli hidroliz işlemlerinden ve yoğunlaştırma reaksiyonlarından sağlanır. Yoğunlaştırma reaksiyonlarında kullanılan solvent (çözücü) etil silikat ve suyu çözer[11].



Organik silikatın polimerizasyonunda ilk adım hidroliz işlemleridir (reaksiyon (2)). Nötr koşullarda, etil silikat solüsyonu ve su, çevre sıcaklığında çok yavaş hidrolize olurlar. Bu reaksiyonu hızlandırmak için asit ya da baz ve bunlarla birlikte etil alkol gibi ortak bir çözücü

kullanılır. Katalizör olarak en sık kullanılan asit hidroklorik asittir. Bunun dışında sülfürik, nitrik, asetik asit gibi asitler de kullanılabilir. Sistemde pH arttıkça daha hızlı bir jelleşme olur[11].

Hidrolize edilmiş etil silikatın refrakter numune, döküm kalıbı ya da pota yapımında kullanılması için jel oluşturulması gerekir. Hidrolize edilmiş etil silikatın jel oluşturması için kendi kendine bırakmak pratik bir yöntem değildir. Bu jelleşme işleminin hızlanması için alkali ilave edilmesi gereklidir. Hidrolize edilmiş etil silikat tetrahedrallerinin polikondansasyon reaksiyonu (reaksiyon (3)) uyarınca birbirleriyle reaksiyona girerek SiO_2 ağı oluşturular [8].

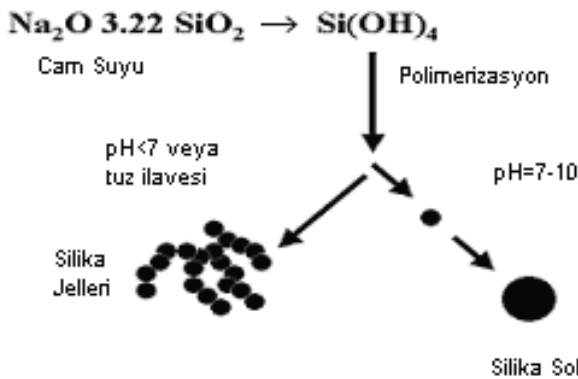
2.2. Kolloidal Silika

Kolloidal silika; refrakter, beton ve seramik endüstrisinde, büyük kalıplarda üretilen yüksek sıcaklık yalıtım parçalarında ve bloklarda bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Genellikle çelik, alüminyum ve cam fırınlarında kullanılmaktadır.

Kolloidal silikanın 1500°C 'de bile çalışabilme özelliği ve termal şoka olan dayanımı onu seramik döküm proseslerinde zorunlu kılmaktadır. Kolloidal silika aynı zamanda yüksek sıcaklıkta kullanılan refrakter fiber malzemelerinde güvenilir bir bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Partikül boyutu ve kimyasal aktifiği kolloidal silikanın elektronik endüstrisinde parlatici olarak kullanılabilmesine olanak verir. Kolloidal silika inşaat, kaplama ve denizcilik sektörlerinde de kullanılmaktadır[12].

Kolloidal silika sodyum silikattan üretilebilmektedir. Şekil 2.2'de kolloidal silika eldesi şematik olarak verilmiştir. Polimerizasyon koşullarına bağlı olarak partiküller birbirleriyle birleşebilirler veya birleşmezler.

Sodyum silikatın ilk asidifikasyonu sonucu Si(OH)_4 oluşur. Eğer pH değeri 7'nin altına düşürülürse veya tuz ilave edilirse partiküller birbirleriyle zincir halinde birleşme eğilimi gösterirler ve silika jelleri oluştururlar. Eğer pH değeri alkali kısımda korunursa partiküller ayrılmış olarak kalacak ve aşamalı olarak büyüyeceklerdir. Bu ürün genelde silika sol olarak adlandırılır[13].



Şekil 2.2 Kolloidal silika sentezi [13]

Kolloidal silika seramik tozlarını şekillendirmede kullanılan bir bağlayıcıdır. Bağlayıcı içinde

dağılan küresel, mikronaltı, amorf silika partikülleri çözücünün kurutulmasından sonra seramik toza jelleşme yolu ile mukavemeti vermektedir. Ancak SiO_2 ve/veya türevleri nihai üründe kaldığından dolayı bazı uygulamalar için uygun olamamaktadır [14].

3. Deneysel Çalışmalar:

Kimyasal özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiş olan, ağırlıkça %30 oranında 266 mikron tane boyutunda, %40 oranında 66 mikron tane boyutunda ve %30 oranında 16 mikron tane boyutunda silisyum karbür tozları 12 saat süre ile alümina bilyalı değirmende kuru olarak karıştırılmıştır.

Çizelge 3.1 SiC Tozlarının Kimyasal Özellikleri[15]

Kimyasal Bileşim(%)	
SiC	99,50
Serbest Karbon	0,15
Si	0,03
SiO_2	0,20
Fe_2O_3	0,02

3.1. Etil Silikat Bağlı Numunelerin Hazırlanması

Etil silikat bağlayıcı hazırlamak için hacimce %49 oranında etil alkol ($\text{C}_4\text{H}_5\text{OH}$), %35,7 oranında etil silikat “40” ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$) ve %15,3 oranında da HCl çözeltileri kullanılmıştır.

Öncelikle etil alkol ile etil silikat, 10 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve hidroliz işlemini hızlandırmak için karışıma 1N HCl ilave edilerek 20 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi devam etmiştir.

Elde edilen etil silikat bağlayıcı çözeltisinin jelleşme süresini kısaltmak için amin ilavesi olarak pH=7,8 olan doymuş amonyum asetat çözeltisi ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) kullanılmıştır. Etil silikat bağlayıcıya doymuş amonyum asetat çözeltisi eklenerek en uygun jelleşme süresi tespit edilmiştir.

Jelleşme süresinin tespitinden sonra hazırlanan SiC toz karışımı ile etil silikat bağlayıcı ve uygun miktarda doymuş amonyum asetat çözeltisi mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Elde edilen karışım, 8x2x1 cm boyutlarındaki silikon kalıba, kalıbın tamamen doldurulması için titreşim uygulanarak dökülmüş ve numuneler yeterli mukavemete ulaştıktan sonra kalıplardan çıkartılıp kontrollü olarak etüvde 100°C sıcaklıkta 6 saat kurutulmuştur.

Her bir numune için tespit edilen en uygun karışım: Ağırlıkça %26 etil silikat bağlayıcı ve çözeltinin sıcaklığına göre miktarı tespit edilmiş olan doymuş amonyum asetat çözeltisidir.

3.2. Kolloidal Silika Bağlı Numunelerin Hazırlanması

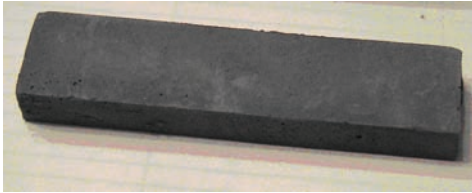
Kolloidal silika bağlı numunelerin hazırlanması için özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiş olan kolloidal silika bağlayıcıdan ağırlıkça %26 ve %18 olacak şekilde alınan bağlayıcı SiC toz malzeme ile karıştırılmıştır.

Çizelge 3.2. Kullanılan Kolloidal Silikanın Özellikleri [16]

Spesifik Yüzey Alanı	215 – 305 m ² / gr
Na ₂ O	% 0.27 – 0.37
Viskozite (20°C)	Mpas 12 max
pH (20°C)	9.8 – 10.4
Yoğunluk (20°C)	1,200 – 1,210 gr/cm ³

Elde edilen plakalar silikon kalıplardan bir gün sonra çıkartılmıştır. Daha sonra numuneler etüvde 100°C sıcaklıkta 6 saat kurutulmuştur.

Etil silikat bağlı ve kolloidal silika bağlı olarak üretilen ve kurutulmuş numuneler 1100°C, 1400°C, 1500°C ve 1600°C de 2 saat süre ile elektrik dirençli maksimum 1200°C ye çıkabilen fırın ve MoSi₂ direnç malzemeli, maksimum 1700°C’de çalışabilen fırınlarda sinterlenmiştir. Elde edilen numuneler Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.1. 1600°C’de 2 saat süreyle sinterlenen (a) etil silikat bağlı ve (b) kolloidal silika bağlı SiC numuneler.

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen etil silikat ve kolloidal silika bağlı numunelerde üç nokta eğme dayanımı, sinterlemede boyut değişimi, yoğunluk ve görünür gözeneklilik ölçümleri yapılarak elde edilen değerler karşılaştırılmıştır. Sinterleme sonucu elde edilen numunelerde faz analizleri X-ışını kırınım (XRD) tekniği ile belirlenmiştir.

4. Deneysel Sonuçlar ve İrdemeler:

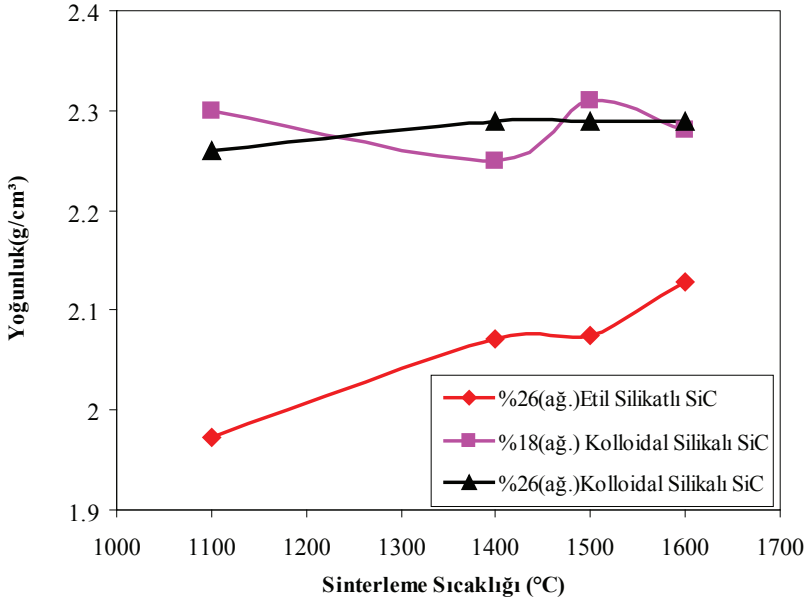
4.1. Yoğunluk ve Görünür Gözeneklilik Ölçümleri

Yoğunluklar ASTM C20-80a ya göre su içinde kaynatma ve tartım alma yöntemleriyle bulunmuştur.

Görünür gözeneklilik ölçümleri refrakter malzemelere uygulanan ASTM C20-80a standardına göre yapılmıştır.

Çizelge 4.1. Farklı sinterleme sıcaklığında 2 saat sinterleme sonucunda elde edilen etil silikat bağlı ve kolloidal silika bağlı numunelerin yoğunluk değerleri

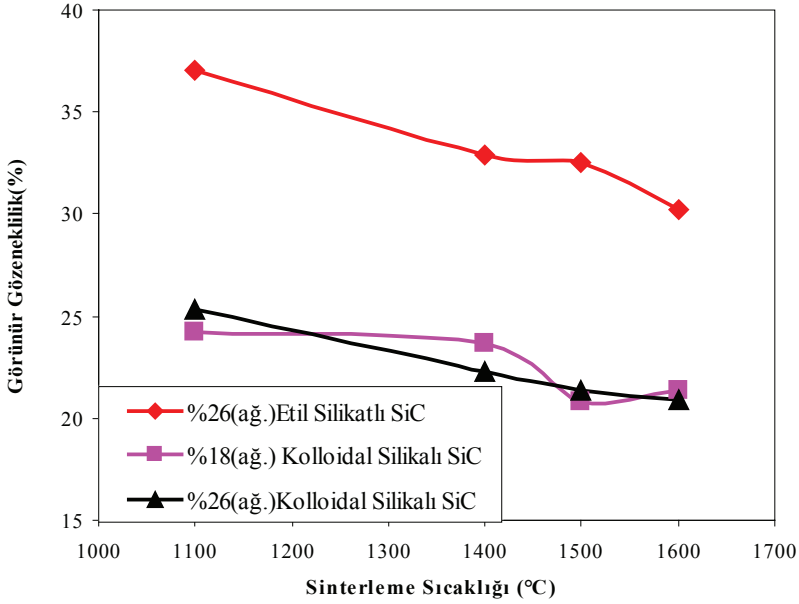
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	%26 (ağ) Etil Silikat Bağlı SiC Numunelerinin Yoğunluğu (g/cm ³)	%18 (ağ) Kolloidal Silika Bağlı SiC Numunelerinin Yoğunluğu (g/cm ³)	%26 (ağ) Kolloidal Silika Bağlı SiC Numunelerinin Yoğunluğu (g/cm ³)
1100	1.97	2.30	2.26
1400	2.07	2.25	2.29
1500	2.08	2.31	2.29
1600	2.13	2.28	2.29



Şekil 4.1. Yoğunluk – Sinterleme sıcaklığı ilişkisi

Çizelge 4.2. Farklı sinterleme sıcaklığında 2 saat sinterleme sonucunda elde edilen etil silikat bağlı ve kolloidal silika bağlı numunelerin % görünür gözeneklilik değerleri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	%26 (ağ) Etil Silikat Bağlı SiC Numunelerinin Görünür Gözenekliliği(%)	%18 (ağ) Kolloidal Silika Bağlı SiC Numunelerinin Görünür Gözenekliliği(%)	%26 (ağ) Kolloidal Silika Bağlı SiC Numunelerinin Görünür Gözenekliliği(%)
1100	37.02	24.20	25.33
1400	32.94	23.70	22.25
1500	32.49	20.77	21.40
1600	30.24	21.32	20.88



Şekil 4.2. Görünür gözeneklilik – Sinterleme sıcaklığı ilişkisi

Çizelge 4.1 ve 4.2’den de görülebileceği gibi sinterleme sıcaklığının artmasıyla % görünür gözeneklilik değerleri azalmış buna bağlı olarak yoğunluk değerleri de artmıştır.

Etil silikat bağlı SiC’lü numunelerde % gözeneklilik değerlerinin yüksek olması (%30-37) üç nokta eğme deneyi sonuçlarında elde edilen değerlerin düşük (5.1-17.03 kg/cm²) olmasının nedenlerindedir.

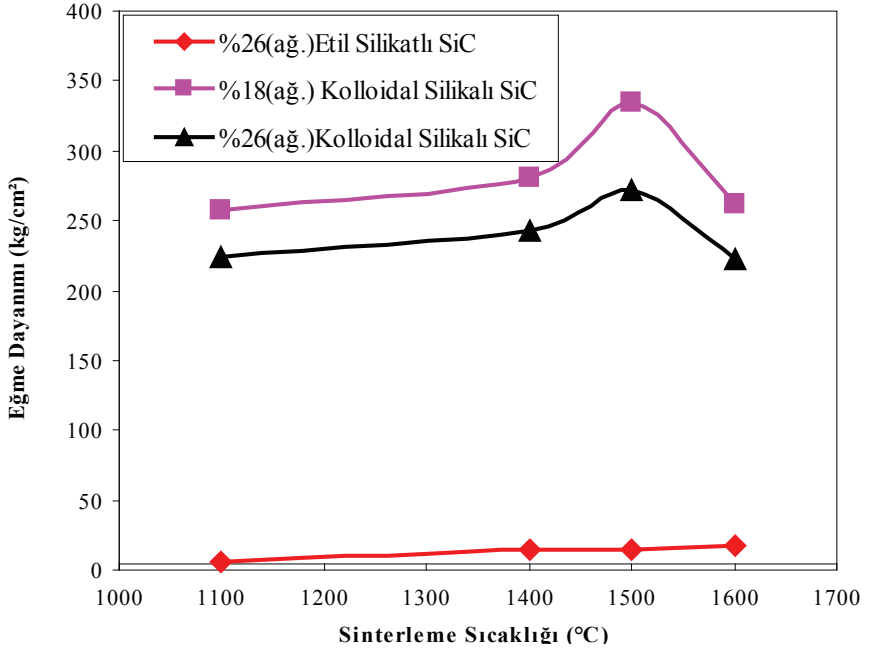
4.2. Üç Nuktada Eğme Dayanımı Ölçümleri

Üç noktada eğme deneyleri ASTM C 674-81 standardına göre yapılmıştır.

Çizelge 4.3. Farklı sinterleme sıcaklığında 2 saat sinterleme sonucunda elde edilen etil silikat bağlı ve kolloidal silika bağlı numunelerin üç nokta eğme dayanımı sonuçları

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	%26(ağ) Etil Silikat Bağlı SiC Numunelerin Eğme Dayanımı (kg/cm ²)	%18(ağ) Kolloidal Silika Bağlı SiC Numunelerin Eğme Dayanımı (kg/cm ²)	%26(ağ) Kolloidal Silika Bağlı SiC Numunelerin Eğme Dayanımı (kg/cm ²)
1100	5.10	258.11	224.05
1400	14.22	280.86	243.30
1500	15.12	334.35	272.54
1600	17.03	261.63	222.51

Şekil 4.3'den de görülebileceği gibi artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak, numunelerde artan eğme dayanımı sonuçları saptanmıştır. 1600°C de eğme dayanımında görülen düşüş değerinin nedeni tam olarak anlaşılamamakla birlikte sinterleme işleminin inert ortamda yapılamamasından kaynaklanan SiC'ün oksitlenmesinden olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 4.3. Sinterleme sıcaklığı – Eğme dayanımı ilişkisi

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3'den de görülebileceği gibi etil silikat bağlı numunelerde eğme dayanımları kolloidal silika bağlı numunelere göre oldukça düşüktür. Bu durum etil silikatın polikondansasyonu sırasında açığa çıkan su ve etil alkolün ortamı terkederken makro/mikro

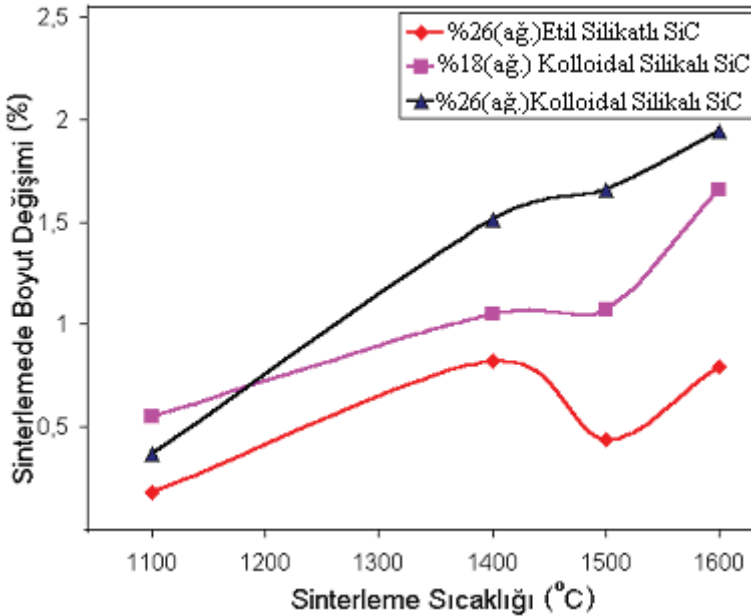
çatlak oluşturma eğiliminden kaynaklı eğme dayanımı düşüşü olduğu tahmin edilmektedir. En yüksek dayanım %18(ağ) kolloidal silika bağlayıcılı numunelerde elde edilmiştir.

Elde edilen bu değerler SiC'li fırın kasetleri için gerekli olan ve Güner Sümer'in refrakter fırın malzemeleri araştırma çalışmasında belirtilen değerlere (235-260-303-335 kg/cm²) uygundur.

Çizelge 4.4. Farklı sinterleme sıcaklığında 2 saat sinterleme sonucunda elde edilen etil silikat bağlı ve kolloidal silika bağlı numunelerin sinterleme küçülmesi değerleri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	%26 (ağ) Etil Silikat Bağlı SiC Numunelerinin Sinterleme Küçülmesi (%)	%18 (ağ) Kolloidal Silika Bağlı SiC Numunelerinin Sinterleme Küçülmesi (%)	%26 (ağ) Kolloidal Silika Bağlı SiC Numunelerinin Sinterleme Küçülmesi (%)
1100	-0.178	-0.55	-0.37
1400	-0.82	-1.05	-1.51
1500	-0.436	-1.07	-1.66
1600	-0.794	-1.66	-1.94

Sinterleme küçülmesi değerlerinin negatif çıkması numunelerde sinterleme sonrası büyüme olduğunun bir göstergesidir. Bu sebeple sinterleme küçülmesi değerlerinin mutlak değerleri alınarak sinterlemede boyut değişimi – sinterleme sıcaklığı ilişkisinin incelenmesi uygun görülmüştür.



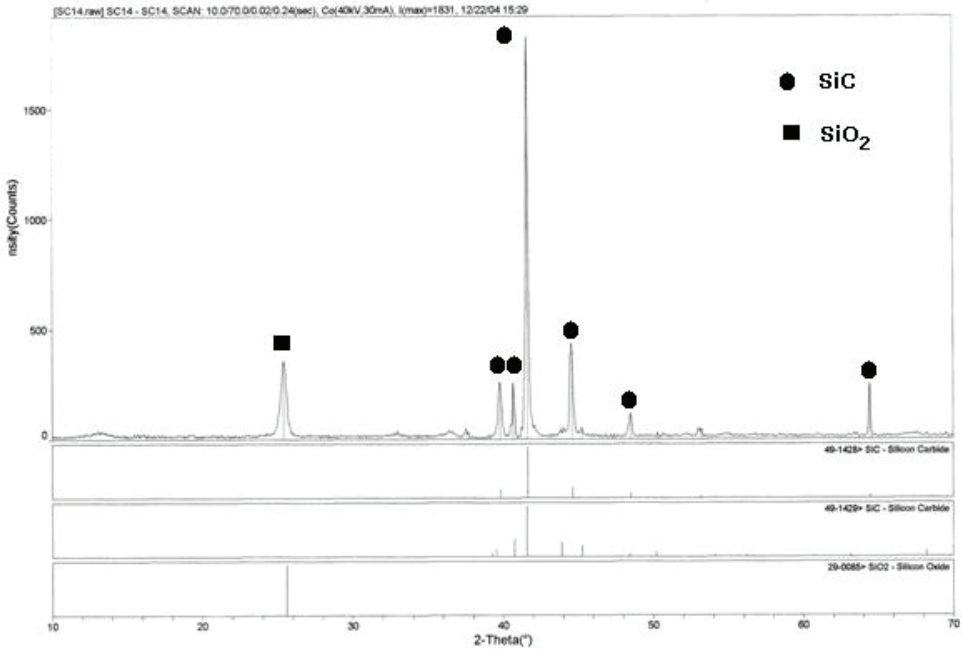
Şekil 4.4. Sinterlemede boyut değişimi – Sinterleme sıcaklığı ilişkisi

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen tüm numunelerde sinterleme sonrası boyutlarda bir artış olduğu saptanmıştır. Çizelge 4.4'den de görülebileceği gibi bu boyutlarda görülen büyüme değerleri koloidal silika bağlı numunelerde, etil silikat bağlı numunelere göre daha fazla olmuştur. Sinterleme sıcaklığı arttıkça artan bu boyut artışı 1600°C' de %1.94 değerine kadar ulaşmıştır. Numunelerde görülen bu artma şeklindeki boyut değişiminin SiC'ün oksitlenme eğiliminin yüksek olması ve koruyucu bir atmosfer altında sinterlenmemesinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

SiC'li numunelerde % gözeneklilik değerini düşürebilmek ve dolayısıyla eğme mukavemetini arttırabilmek amacıyla SiC toz harman karışımlarının değiştirilmesi, ayrıca SiC'ün kolaylıkla oksitlenebildiği gözönüne alınarak sinterleme işleminin inert bir gaz altında yapılması SiC'ün oksitlenmesini engelleyecektir.

4.3. X-ışınları Analizi ile Oluşan Fazların Saptanması

Sinterlenen numunelerde X ışınları analizi yapıldığında, Şekil 4.5'den de görülebileceği gibi yapıda var olan SiC'ün yanısıra, gerek etil silikattan, gerekse sinterleme sırasında SiC'ün oksitlenmesinden oluşan silisyum oksit (SiO_2) fazının da oluştuğu saptanmıştır.



Şekil 4.5. 1600°C de 2 saat sinterlenmiş numunenin X-ışınları analizi

1600 °C'de sinterlenen numunede yapıda bulunan silika fazının kristobalit formunda olduğu belirlenmiştir.

Genel Sonuçlar

- 1- Bağlayıcı olarak kolloidal silika kullanılan numunelerde, aynı oranda etil silikat kullanılan numunelere göre daha düşük % porozite ve daha yüksek eğme mukavemeti değerlerine ulaşılmıştır.
- 2- Her iki bağlayıcı kullanımında da sinterleme sıcaklığının artması ile % porozite değerlerinde düşme sağlanmıştır. Ancak % 26 (ağ) koloidal silika bağlı numunelerde % porozite değeri sinterleme sıcaklığı ile (1600 °C) düşmesine rağmen bu numunedeki eğme mukavemetindeki düşüşün deney numunesinde var olan bir hatadan (kurutma sırasında oluşmuş olan çatlak) kaynaklanan bir düşüş olduğu düşünülmektedir.
- 3- % 18 Kolloidal silika bağlayıcılı SiC numunelerde elde edilen 334.35 kg/cm² eğme mukavemeti değeri fırın kasetleri için gerekli olan (235-335 kg/cm²) [3] değere ulaşmıştır. Ancak % 20 oranında porozite içermesi bu ürünün en büyük dezavantajıdır. Bu porozite değerinin düşürülebilmesi için SiC toz harman karışımları üzerinde çalışmaların devam etmesi gereklidir.

Kaynaklar:

- 1- Yamada K.,Mohri M.,(1991),“Properties And Applications Of Silicon Carbide Ceramics”,Ceramic Research And Development İn Japan Series,13-45.
- 2- Lee, W.E. ve Rainforth, W.M., (1994) Ceramic Microstructures Property Control by Processing, Chapman & Hall, London.
- 3- Sümer G.(1992),”Endüstriyel Seramikler “,Cilt:2,Eskişehir,968.
- 4- Emrullahoğlu S.B.,Gül E.,Emrullahoğlu Ö.F.,(2005),”Kullanılmış SiC Kasetlerden Dökülebilir Refrakter Üretimi”,1.Endüstriyel Fırınlar ve Refrakter Sempozyumu,158-165.
- 5.Sümer G.,(2005),”Refrakter Fırın Malzemeleri Araştırma Çalışması”,1.Endüstriyel Fırınlar ve Refrakter Sempozyumu,166-175.
- 6- Özgen S.,(1999),”Seramik Endüstrisinde Silisyum Karbür Fırın Refrakter Malzemeleri”, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Metalurji ,Sayı:121 ,23-25.
- 7- Mills D.,(1989),”Understanding Silica Binders”,Foundry Trade Journal,288-290.
- 8- Kuşkonmaz N.,Güner Ş.,(2005),”Alümina-Zirkon Esaslı Refrakterlerde Bağlayıcı Olarak Etil Silikat ve Kolloidal Silika Kullanımının Refrakter Özelliklerine Etkisi”,1.Endüstriyel Fırınlar ve Refrakter Sempozyumu,22-30.
- 9- Cogan H.D.,Jetterstrom C.A.(1946),”Chemical And Engineering News”, Vol:24, No:18, September 25.
- 10- Emblem H.G.,(1983), “Ethyl-Silicate-Bonded Refractories”,Materials Chemistry And Physics, 8, 265-267.
- 11- Rigby A.J. ,(1982), “The Microstructure And Properties Of Ethyl Silicate Bonded Refractories” , MSc Thesis, University of Leeds, 1-30.
- 12- <http://www.colloidalsilica.com/>
- 13- Balaban, C., (2005), Karbotermal Redüksiyon Yöntemiyle Ön Şekillendirilmiş Silisyum Karbür Üretim Parametrelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- 14- LeBeau, M.J. ve Boonyongmaneerat, Y., (2007), “Comparison Study of Aqueous Binder Systems for Slurry-based Processing”, Materials Science and Engineering A 458:17-24.
- 15- Akyol Taş Firma Kataloğu, 2004.
- 16- Doğa Madencilik Sanayi ve Ticaret A.Ş. , (2001), “Ludox P-X 30 (Colloidal Silica) Spesifikasyon (Analiz)”

KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE ZİRKONYUM DİBORÜR TOZU ÜRETİMİ

Burcu AKKAŞ, Murat ALKAN, Bora DERİN, Onuralp YÜCEL
Istanbul Teknik Üniversitesi

ÖZET

Bu çalışmada yerli ürün borik asitten (H_3BO_3), kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (Self Propagating High Temperature Synthesis-SHS) ve devamında derişik asit çözümlendirmesi yöntemleri uygulanarak zirkonyum diborür (ZrB_2) tozu üretimi amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk kademesini oluşturan SHS yönteminde, H_3BO_3 'den kalsinasyon ile elde edilmiş bor oksit (B_2O_3), magnezyum (Mg) ve teknik kalite zirkonyum oksit (ZrO_2) toz karışımları kullanılmıştır. Çözümlendirme kademesinde ise, HCl asit çözeltisi kullanılarak süngerimsi yapıdaki SHS ürününde bulunan magnezyum oksit (MgO) ve diğer safsızlıkların sistemden uzaklaştırılması ile ZrB_2 'ün serbestleşmesi sağlanmıştır. SHS kademesinde, karışım stokiyometrisinin farklı oranları kullanılarak sonuç ürünündeki ZrB_2 safiyeti üzerine olan etkileri incelenmiştir. Sıvı kimyasal analiz yöntemleri ve X-ışınları difraksiyonu teknikleri kullanılarak elde edilen ürünlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: HCl Çözümlendirme, SHS, Zirkonyum Diborür (ZrB_2)

PRODUCTION OF ZIRCONIUM DIBORIDE POWDER BY SELF PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS

ABSTRACT

In this study, the production of zirconium diboride powder by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) followed by acid leaching was carried out. In the SHS stage, the mixture of calcinated H_3BO_3 (boron oxide- B_2O_3), magnesium (Mg) and zirconium oxide (ZrO_2) were used. In the leaching step, magnesium oxide (MgO) and other impurities existed in the sponge SHS products were leached out to obtain impurity free ZrB_2 powder. The effect of stoichiometric ratio of initial SHS mixtures on the final product purity was studied in the SHS step. Zirconium boride products were characterized by XRD and chemical analysis techniques.

Keywords: HCl Leaching, SHS, Zirconium Diboride (ZrB_2)

1.GİRİŞ

Zirkonyum diborür, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği gibi özelliklerini yanı sıra ergimmiş metal ve bazik olmayan curuflara karşı kimyasal direnç ve yüksek termal şok direnci gibi üstün özelliklere sahip teknik seramiklerden birisidir. Bu özellikleri nedeniyle korozyon ve oksidasyon direnci gerektiren yüksek sıcaklık ortamlarında tercih edilen önemli bir ileri teknoloji malzemesidir. Zirkonyum diborür, buharlaştırma kayıkçıkları, metal ergitme potaları, aşınma parçaları, zırh malzemeleri, kesici takımlarda kaplama ve alüminyum elektrokimyasında katot gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında çeşitli kullanım alanları bulmaktadır [1-5].

Literatürde ZrO_2 tozunun B_2O_3 veya B_4C karışımının karbotermik redüksiyonu ile Zr ve elementsel bor'un bilyeli öğütücülerde doğrudan reaksiyonu ile klorürlü bor ve zirkonyum bileşiklerinin gaz fazında ayrışması yöntemi ile, zirkonyum oksit ve bor oksidin magnezyum tozu kullanılarak kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemleri (SHS) ile ZrB_2 üretimi gerçekleştirilmiştir [3,6-8].

Bu çalışmada, ZrO_2 , B_2O_3 ve Mg toz karışımları kullanılarak kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi (SHS) ve devamında HCl asit çözümlendirmesi ile ZrB_2 tozu üretimi gerçekleştirilmiş olup, SHS kademesinde karışım stokiyometrisinin sonuç ürün safiyetine olan etkileri incelenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Hammaddeler

SHS deneylerinde, teknik kalite zirkonyum oksit (ZrO_2), bor oksit (B_2O_3) ve magnezyum (Mg) toz karışımları kullanılmıştır. Kullanılan bor oksit (B_2O_3) borik asitin (H_2BO_3) 800°C de iki saat kalsinasyonu sonucu elde edilmiştir. Daha sonra camsı yapıda elde edilen B_2O_3 öğütülüp 53 µm tane boyutu altına elenmişlerdir. Kullanılan hammaddelerin safiyeti ve tane boyutu Tablo 1' de verilmektedir.

Tablo 1. Kullanılan tozların safiyeti ve tane boyutu

Tozlar	Safiyet, % ağı.	Tane Boyutu, µm
ZrO_2	99,8	<106
Mg	99,7	< 150
H_3BO_3	99,5	-
B_2O_3	97	< 53

2.2. SHS Deneyleri

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi (SHS) reaksiyonlarında spesifik ısı, söz konusu reaksiyonun kendiliğinden ilerleyip ilerleyemediğini belirlemede kullanılır ve oda sıcaklığındaki reaksiyon entalpisinin ürünler molekül ağırlıkları toplamına bölünerek hesaplanmaktadır. Hesaplanan bu değer 2250 J/g ve 4500 J/g arasında ise reaksiyon kontrollü ve kendiliğinden devam etmektedir [9].

Prosesin gerektirdiği reaksiyon koşullarının belirlenmesinin diğer bir yöntemi de reaksiyonun gerçekleştiği adyabatik sıcaklığın (T_{ad}) hesaplanmasıdır. Reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için gerekli adyabatik sıcaklığın 1800 K (1527°C) 'den yüksek olması önerilmektedir [10]. Reaksiyonların adyabatik sıcaklığı ve kullanılan mol oranları Factsage 6.1 termokimyasal yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Magnezyum kullanılarak ZrB_2 üretiminin sağlandığı teorik reaksiyonun (1) 3051,8 J/g değerinde spesifik ısıya sahip olduğu ve 2120 °C değerinde adyabatik sıcaklığının bulunduğu hesaplanmıştır [11].



SHS deneylerinde eşitlik (1) deki reaksiyonda bulunan stokiyometrik ZrO_2 mol oranı ve toplam

hammadde toz miktarı (100 g) sabit tutularak farklı B_2O_3 ve Mg mol oranları denenmiş ve en uygun reaksiyon mol oranlarının tespitine çalışılmıştır. SHS deneylerinde kullanılan toz miktarları ve başlangıç reaksiyon mol oranları Tablo 2' de verilmektedir.

Tablo 2. SHS deneylerinde kullanılan hammaddelerin mol oranları ve miktarları

$ZrO_2/B_2O_3/Mg$	ZrO_2 (g)	B_2O_3 (g)	Mg (g)	Toplam Karışım(g)
1/1/5	39,2	22,0	38,8	100
1/2/6	30,2	34,1	35,7	100
1/2,5/6	27,8	39,3	32,9	100
1/3/6	25,8	43,7	30,5	100

SHS deneylerinde kullanılacak ZrO_2 ve Mg tozları 110 °C de 60 dakika süre ile kurutulmuştur. Daha sonra Tablo 2' de verilen değerlere göre tartımlar alınıp 100 g. ZrO_2 , B_2O_3 ve Mg toz karışımı hazırlanmıştır. Karışımlar yarım saat süresince Turbula tipi karıştırıcı ile homojenleştirilmiş ve potaya şarj edilmiştir. Pota içinde sıkıştırılan toz karışımın üzerine tungsten (W) direnç teli yerleştirilip potanın üzeri bir kapak ile kapatılmıştır. Argon gazı geçirilerek pota içinde inert bir atmosfer oluşturulmuş ve daha sonra yerleştirilen direnç teli üzerinden güç verilerek tetikleme ile reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra 30 dakika süresince 2 l/dakika argon gazı akışı devam ettirilmiştir. Ürünler daha sonra potadan çıkartılıp öğütülmüştür. Ürünler X-ışını difraksiyonu ile karakterize edilmiştir.

2.3. Çözündürme Deneyleri

Çözündürme deneylerinde eşitlik (2)'deki reaksiyona göre saf su ve HCl asit çözeltisinden oluşan karışımlar kullanılmıştır.



Çözündürme deneylerinde 5 gram ağırlığında SHS ürünler kullanılmış olup, 400 devir/dakika karıştırma hızında 80 °C de, ürün içindeki magnezyumu çözmek için gerekli stokiometrik HCl asit miktarının 1,5 katı konsantrasyonda asit kullanılarak 1/20 katı-sıvı oranında 60 dakika sürede çözündürme işlemleri yapılmıştır. Deneylerin sonunda çözeltiler katı-sıvı ayırımından geçirilmiş ve filtre keki kurutularak karakterize edilmiştir.

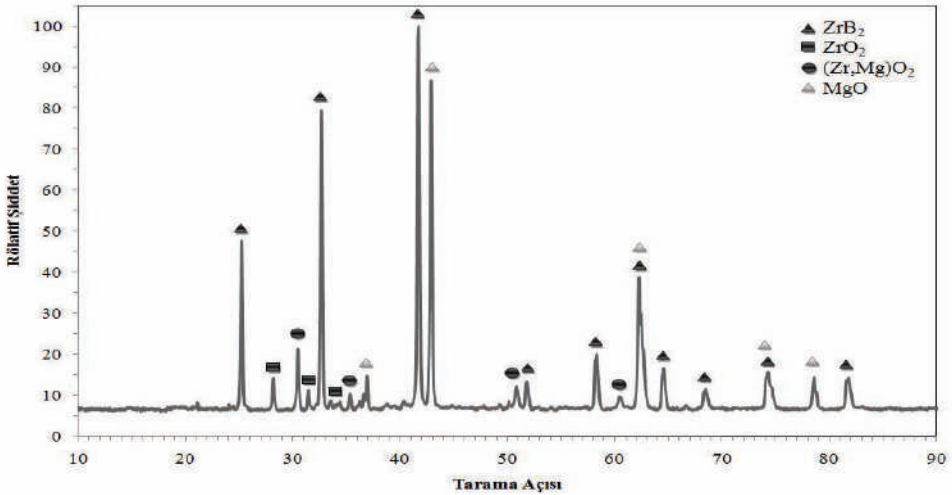
3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

SHS deneyleri sonunda elde edilen ürünler siyah süngerimsi bir yapıya sahiptirler. $ZrO_2/B_2O_3/Mg$ mol oranının 1/3/6 olarak kullanıldığı SHS ürününün öğütme sonrası toz boyut dağılımı Tablo 3'te verilmektedir.

Tablo 3. 1/3/6 mol oranının olarak kullanıldığı SHS ürününün öğütme sonrası toz boyut dağılımı

Boyut aralığı (μm)	Ağırlık Yüzdesi (%)
+ 250	1,78
- 250 + 150	7,51
- 150 + 125	2,96
- 125 + 106	3,95
- 106 + 75	11,46
- 75 + 53	45,85
- 53 + 45	15,81
- 45	10,67

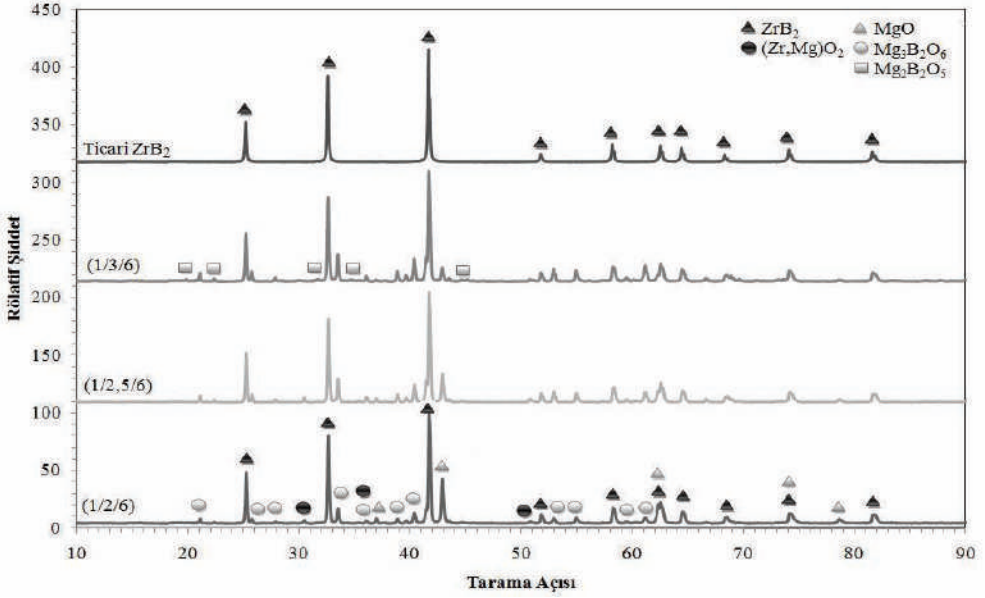
Eşitlik (1) deki reaksiyona göre gerçekleştirilen SHS deneyi sonrasında oluşan ürünlerin XRD analizi Şekil 1’de verilmiştir.

**Şekil 1.** 1/1/5 mol oranının kullanıldığı SHS ürününün XRD analizi

ZrB₂ üretiminde kullanılan eşitlik (1) de verilen teorik reaksiyonun gerçekleştirilen SHS deneyleri sonucunda son üründe ZrO₂ ve (Zr,Mg)O₂ gibi asit çözeltilisi ile giderilemeyen bileşiklerin varlığı tespit edilmiştir.

Zirkonyum oksit (ZrO₂) düşük serbest enerjiye sahip olması nedeniyle çok stabil bir oksittir ve reaksiyon sonucu oluşan son ürün genellikle bir miktar ZrO₂ içermektedir. Zirkonyum oksidin asit çözeltilisi ile reaksiyon ürünlerinden uzaklaştırılması zordur. Bunun nedeni, zirkonyum oksidi çözen asitlerin zirkonyum diborürü de çözmesidir [3,6]. Bu nedenden dolayı SHS sonucunda elde edilen ürünlerde ZrO₂ ve (Zr,Mg)O₂ yapılarının oluşmaması gerekmektedir. Gerçekleştirilen SHS deney ürünlerinde ZrB₂, MgO ana yapılarının yanı sıra ZrO₂, (Zr,Mg)O₂,

$Mg_3B_2O_6$, $Mg_2B_2O_5$, fazları da görülmektedir. Elde edilen SHS ürünlerinin XRD analizleri Şekil 2'de verilmiştir



Şekil 2. SHS ürünlerinin XRD analizleri

Farklı mol oranlarının kullanıldığı SHS deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerde XRD analizi ile tespit edilen fazlar Tablo 4'de verilmektedir.

Tablo 4. Başlangıç mol oranları ve SHS ürünlerinde tespit edilen fazlar

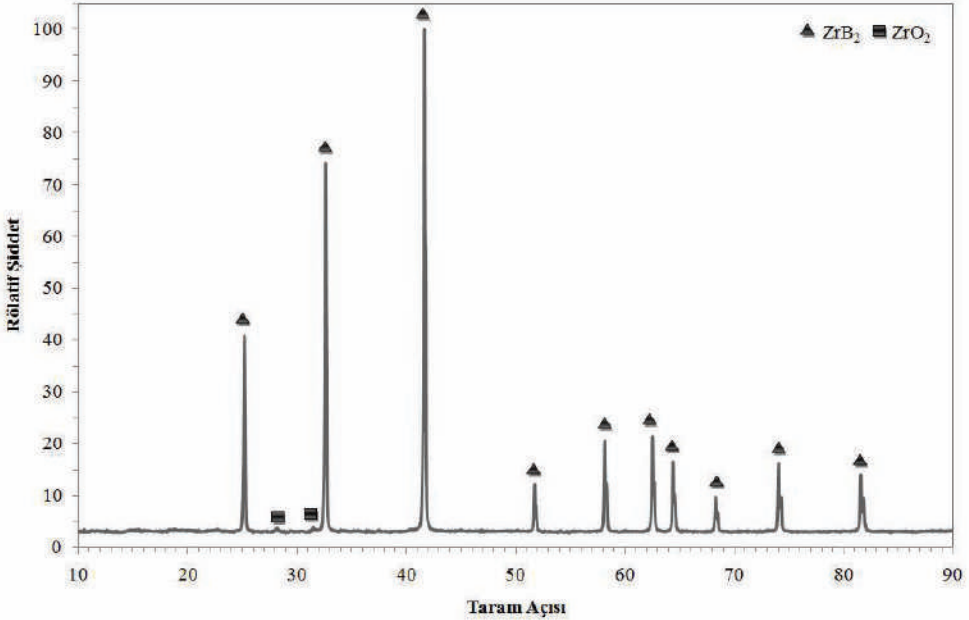
ZrO ₂ /B ₂ O ₃ /Mg	XRD analizi sonucunda tespit edilen fazlar
1/1/5	ZrB ₂ , MgO, ZrO ₂ , (Zr,Mg)O ₂
1/2/6	ZrB ₂ , MgO, Mg ₃ B ₂ O ₆ , (Zr,Mg)O ₂
1/2,5/6	ZrB ₂ , MgO, Mg ₃ B ₂ O ₆ , (Zr,Mg)O ₂
1/3/6	ZrB ₂ , MgO, Mg ₃ B ₂ O ₆ , Mg ₂ B ₂ O ₅

Tablo 4'te verildiği üzere, asit çözümlendirilmesi sonucunda giderilemeyen (Zr_x, Mg_{1-x})O₂ fazlarının bulunmadığı SHS ürününe sadece 1/3/6 başlangıç mol oranı ile yapılan deney sonucunda ulaşılmıştır. Başlangıç toz karışımında ilave edilen B₂O₃ miktarı arttıkça sonuç ürünlerinde oluşan MgO ve (Zr_x, Mg_{1-x})O₂ yapılarının azaldığı gözlemlenmiştir. Bununla beraber ilave edilen ve reaksiyona girmeden sistemde kalan B₂O₃, reaksiyon sonucu oluşan MgO ile (3) ve (4) reaksiyonu gereğince birleşerek magnezyum borat yapılarını oluşturmakta ve başlangıç bor oksit miktarı arttıkça reaksiyon sonucu oluşan magnezyum boratların miktarları da artmaktadır.



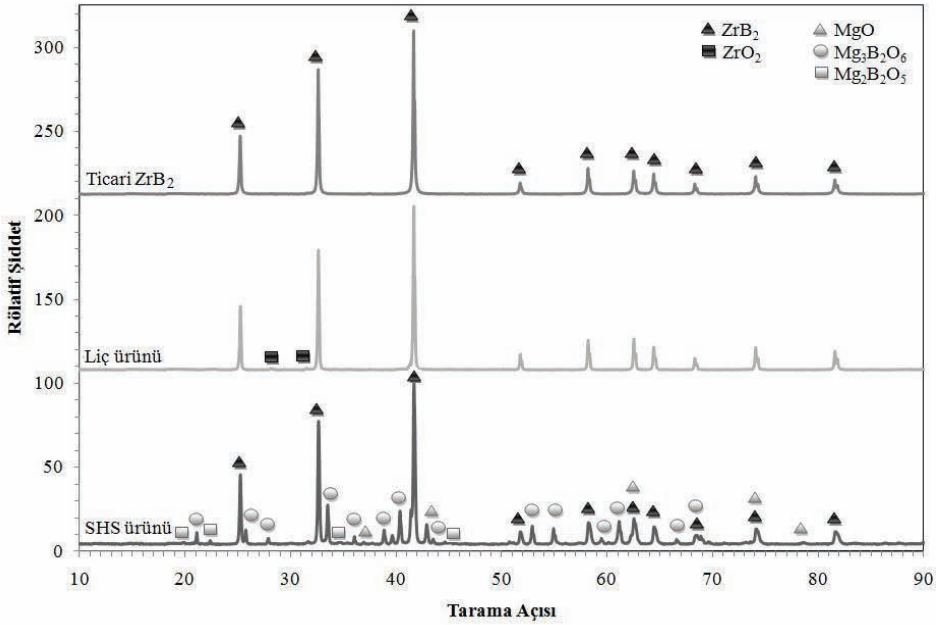
Reaksiyon sonucu oluşan $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ yapıları aynı MgO gibi HCl asit ile reaksiyona girebilmektedir. Magnezyum borat yapıları ancak yüksek sıcaklıkta HCl asit çözümlendirmesi ile sistemden tamamen uzaklaştırılabilmektedir [12,13].

Çözümlendirme kademesinde $(\text{Zr}_x, \text{Mg}_{1-x})\text{O}_2$ yapılarını içermeyen 1/3/6 başlangıç mol oranı kullanılarak elde edilen SHS ürünü kullanılmıştır. SHS ürünü safsızlık olarak bulunan MgO , $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ve $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ yapılarının giderilebilmesi amacıyla HCl asit çözeltisi kullanılarak uygun çözümlendirme koşullarında deney gerçekleştirilmiştir. 1,9 M HCl çözeltisi kullanılarak 1/20 K/S oranında, 80 °C de 60 dakika süre ile gerçekleştirilen çözümlendirme işlemi sonucunda elde edilen ürünün XRD analizi Şekil 3'te verilmektedir.



Şekil 3. 1,9 M HCl konsantrasyonunda, 1/20 K/S oranında, 80 °C de 60 dakika sürede yapılan çözümlendirme sonrası oluşan ürünün XRD analizi.

Çözümlendirme işlemi sonucunda, yüksek oranda ZrB_2 ile çok az oranda ZrO_2 yapısı içeren toz ürün elde edilmiştir. Ticari kalite ZrB_2 , 1/3/6 başlangıç mol oranının kullanıldığı SHS ürünü ve optimum koşullarda çözümlendirme işlemi sonucu elde edilen ürünün karşılaştırmalı XRD difraktogramı Şekil 4'te verilmektedir. Görüldüğü üzere çözümlendirme sonucu ticari kalite ZrB_2 tozuna yakın ürün elde edilmiştir.



Şekil 4. Ticari kalite ZrB_2 , SHS ürünü ve Çözündürme ürününün karşılaştırmalı XRD diyagramı

4. GENEL SONUÇLAR

ZrO_2 tozu ile değişik stokiometrik oranlarda Mg ve B_2O_3 toz karışımı kullanılarak inert argon gazı atmosferi altında SHS (Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi) yöntemi ile ZrB_2 tozu üretimi gerçekleştirilmiştir. SHS reaksiyonları sonucunda oluşan SHS ürünlerinde ana yapıyı oluşturan MgO ve ZrB_2 'nin yanı sıra $(Zr_x, Mg_{1-x})O_2$, $Mg_3B_2O_6$ ve $Mg_2B_2O_5$ yan ürünleri de oluşmuştur. Farklı stokiometrik oranlarda kullanılan Mg ve B_2O_3 ilavesinin sonuç SHS ürünü üzerinde önemli bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Başlangıç toz karışımına ilave edilen B_2O_3 miktarı arttıkça çözeltiye alınamayan $(Zr_x, Mg_{1-x})O_2$ yapıları azalarak sistemden uzaklaştırılması mümkün olmakla beraber magnezyum borat yapılarının arttığı saptanmıştır. Çözündürme kademesinde ise $(Zr_x, Mg_{1-x})O_2$ yapısının bulunmadığı 1/3/6 başlangıç mol oranına sahip SHS ürünleri kullanılmıştır. Ticari ZrB_2 özelliklerine benzer ürünün elde edildiği optimum katı-sıvı oranı ve HCl asit konsantrasyonu 1/20 K/S ve 1,9 M HCl asit kullanıldığı 60 dakika süresince 80 °C'de gerçekleşen çözündürme işlemi olduğu saptanmıştır.

KAYNAKLAR

1. N.Setoudeh and N.J.Welham, Journal of Alloys and Compounds, 420, 225-228, 2006.
2. S.K.Mishra, S.Das and L.C.Pathak, Materials Science and Engineering, A364, 249-255, 2004.
3. H.E.Çamurlu and F.Maglia, Journal of the European Ceramic Society, 29, 1501-1506, 2009
4. S.Zhu, W.G.Fahrenholtz, G.E.Hilmas and S.C.Zhang, Materials Science and Engineering, A459, 167-171, 2007

5. A.K.Khanra, L.C.Pathak and M.M.Godkhindi, Journal of Materials Processing Technology, 202, 386-390, 2008.
6. S.K.Mishra, S.Das, R.P.Goel and P.R.Rao, U.S.Patent No: US2004/0022712A1 dated 05.01.2004.
7. F.Habashi, "Handbook of Extractive Metallurgy – Volume IV", Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1997
8. A.W.Weimer, "Carbide, Nitride, and Boride Materials Synthesis and Processing", Chapman & Hall, London, England, 1997.
9. O.Yücel, F.Ç.Şahin and A.Tekin, High temperature Materials and processes, 15, 103-109, 1996.
10. H.H.Nersisyan, J.H.Lee, and C.W.Won, Combustion and Flame, 142, 241–248, 2005.
11. FactSage 6.1, Thermochemical Software for Windows™. Thermfact Ltd. – GTT Technologies
12. S.Yazıcı, 2009.Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile tungsten borür tozu üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
13. M.Alkan, 2008. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile bor karbür tozu üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.



**3. ENDÜSTRİYEL FIRINLAR VE
REFRAKTER SEMPOZYUMU**
INDUSTRIAL FURNACES & REFRACTORIES SYMPOSIUM

Reklamlar // Advertisements

www.ankiros.com

10. Uluslararası Demir-Çelik ve Döküm
Teknolojileri, Makina ve Ürünleri İhtisas Fuarı

ANKIROS

9. Uluslararası Demirdışı Metaller
Teknolojileri, Makina ve Ürünleri İhtisas Fuarı

ANNOFER

4. Döküm Ürünleri İhtisas Fuarı

TURKCAST

11-14
Kasım
2010
İSTANBUL
TÜYAP Fuar ve Kongre Merkezi



*Metalurji Dünyasındaki
Tek Adresiniz*

Destekleyen Kuruluşlar



Eş Zamanlı Kongreler

15. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi
TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası organizasyonu

5. Uluslararası Ankiros Döküm Kongresi
TÜDÖKSAD organizasyonu



Hannover-Messe
Ankiros Fuarçılık A.Ş.
The Deutsche Messe AG Group of Companies

Abdullah Cevdet Sok. 6/2 06680
Çankaya, Ankara - TÜRKİYE
Tel: +90 (312) 439 67 92
Fax: +90 (312) 439 67 66
info@ankiros.com
www.hmankiros.com



Organizator

KÜMAŞ

KÜTAHYA MANYEZİT İŞLETMELERİ A.Ş.

Doğal magnezit cevherinden bazık refrakter üreten Türkiye'nin en büyük entegre kuruluşu olan KÜMAŞ, yükselen grafiği, yeni ürünleri, yatırımları ve 318,500 ton/yıl kapasitesi ile Dünya refrakter sektöründe önemli bir yere sahiptir.

ÜRÜNLER

- ◆ Sinter magnezit
- ◆ Sinter dolomit
- ◆ Ergitilmiş magnezit
- ◆ Magnezit, magnezya - krom, magnezya alümina spinel pişmiş tuğlalar
- ◆ Alümina tuğlalar
- ◆ Magnezya karbon tuğlalar
- ◆ Dolomit tuğlalar
- ◆ Magnezit ve alümina esaslı dökme, dövme, püskürtme ve örgü harçları
- ◆ Magnezyum sülfat



Bazık refrakter tuğla ve harç üreten tesisler için %90-97,5 MgO içerikli 13 değişik kalitede sinter magnezit üretmektedir.

KÜMAŞ ürünlerinin kullanıldığı yerler

Demir ve çelik endüstrisi

- ◆ Konverterler
- ◆ Elektrik ark ocakları
- ◆ Pota fırınları (LF,VAD,VOD,RH)
- ◆ İndüksiyon ocakları
- ◆ Tandisler

Çimento ve kireç endüstrisi

- ◆ Döner fırın pişirme, geçiş ve kalsinasyon bölgeleri
- ◆ Çimento fabrikası siklonlar, intikal kamarası ve soğutma bölgeleri
- ◆ Dikey fırın pişirme ve kalsinasyon bölgesi

Cam ve demir dışı metaller endüstrileri

- ◆ Cam ergitme fırınları
- ◆ Bakır ergitme fırınları
- ◆ Kurşun ergitme fırınları



KÜTAHYA MANYEZİT İŞLETMELERİ A.Ş. Adres : Eskişehir Karayolu 9. Km. Kütahya / TÜRKİYE

Tel : 0 274 225 00 50 (5 Hat) Fax: 0 274 225 00 60 E-mail :marketing@kumasref.com

www.kumasref.com

Dünya Hepimize Ait, Isı Yönetimi İse Bize



"Sanayimize uzman kadromuz ve üstün kaliteli ürünlerimiz ile hizmet vermeye, zihnimizi de büyük düşüncelerle beslemeye devam ediyoruz."



AKM METALURJİ SANAYİ
TEMSİLCİLİK & DIŞ TİC. LTD. ŞTİ.

Şemsettin Günaltay Cad. No: 188/24
34736 Erenköy / İstanbul / Turkey

Tel : +90 216 467 31 40

Fax : +90 216 467 31 45

akm@akm.com.tr

www.akm.com.tr



DÜNYANIN GÖZÜ BİZİM ÜZERİMİZDE

Dünya sahnesinde bir Türk Markası!
25 ülke 5M İndüksiyon Ocaklarını kullanıyor.

ERGİTME OCAKLARI
BEKLETME OCAKLARI
TAVLAMA OCAKLARI



5M INDUCTION SYSTEMS

5M İNDÜKSİYON SİSTEMLERİ

DUDULLU OSB. DES SAN. SİT. 102. SOĞUT SK. A-4 BLOK NO: 14

34776 ÜMRANIYE - İSTANBUL / TÜRKİYE

TEL: +90 216 527 83 54 (PBX) FAKS: +90 216 527 85 24

WWW.5MTR.COM - INFO@5MTR.COM



piro[®]MET

PIROMET PİROMETALURJİ MALZEME REFRAKTER MAKİNA İMALAT SAN. VE TİC. A.Ş.



Bariş Mah. Koşuyolu Cad. No:96 Kurtderesi Mevkii 41400 Gebze-KOCAELİ / TÜRKİYE
Tel. +90 262 643 4526 , Fax. +90 262 643 4527
www.piromet.com.tr , info@piromet.com.tr , tsupport@piromet.com.tr



Dökümhane ve Isıl İşlem Tesislerini Biz Üretiyoruz



- Alüminyum Ergitme ve Tutma Ocakları
- İndirekt Gaz Isıtmalı Tersine Hava Dönüşümlü Alüminyum Yaşlandırma Fırınları
- Alüminyum Biyet/Kütük Isıtma Fırınları
- İndirekt Gaz Isıtmalı Kalıp Isıtma Fırınları
- Gaz Isıtmalı Alüminyum Biyet/Kütük Homojenizasyon Fırınları
- Gaz Isıtmalı Koruyucu Gaz Atmosferli Alüminyum Rulo/Folyo Tav Fırınları
 - Alüminyum Pul Tav Fırınları
 - Alüminyum T6 Isıl İşlem Hatları

ince eleyip sık
DÖKÜYÜRÜZ



22 yıllık sektör tecrübesi, bilgi birikimi ve uzman kadrosu ile aylık 150 ton çelik ve paslanmaz çelik döküm kapasitesiyle ÇELİK DÖKÜM ve TEKNOLOJİK MALZEME'nin sorumluluklarını ulusal ve uluslararası standartlar gereği yerine getirmektedir.

Ege Çelik Döküm

8 Eylül Mahallesi Öteyaka Mevkii No:18 P.K. 35170 Kemalpaşa, İZMİR • T: +90 (232) 878 03 40 F: +90 (232) 878 85 35
www.egecelikdokum.com • info@egecelikdokum.com



FİLYOS ATEŞ TUĞLASI

"1949'dan günümüze"



TÜRKİYE'NİN REFRAKTER OKULU



YÜKSEK ALÜMİNALI TUĞLALAR, ŞAMOT VE DÜŞÜK ALÜMİNALI TUĞLALAR, İZOLE TUĞLALAR, DÜŞÜK ÇİMENTOLU BETONLAR, PÜSKÜRTME BETONLARI, TAMİR HARÇLARI, MANYEZİT TUĞLALAR, REFRAKTER UYGULAMALARI VE DÖKÜM SEKTÖRÜ İÇİN SERAMİK YOLLUKLAR

ZONGULDAK YATIRIM FİLYOS ATEŞ TUĞLASI MAKİNE MADENCİLİK ENERJİ SANAYİ TİCARET A.Ş.

67660 Hisarönü, FİLYOS / ZONGULDAK / TÜRKİYE Tel: +90 372 623 12 14 (5 Hat) Faks: +90 372 623 10 07 filyos@filyosatestuglasi.com www.filyosatestuglasi.com





HAZNEDAR

REFRAKTER SANAYİİ A.Ş.

ALUMİNA-SİLİKAT TUĞLALAR

MANYEZİT TUĞLALAR

KARBON-MANYEZİT TUĞLALAR

ALUMİNA-MANYEZİT SPİNEL TUĞLALAR

KROM-MANYEZİT TUĞLALAR

DOLOMİT TUĞLALAR

REFRAKTERDE DÜNYA MARKASI

www.hazref.com

Büyükçavuşlu Beldesi, Sazlidere Mevkii, Silivri, İstanbul

Tel: 0212 745 35 05 info@hazref.com Faks: 0212 745 35 15





DURER MONOLITHICS



DÖKME REFRAKTER MALZEMELER

PÜSKÜRTME REFRAKTER MALZEMELER

DÖVME VE PLASTİK REFRAKTER MALZEMELER

MANYEZİT BAZLI MONOLİTİK MALZEMELER

PRE-CAST REFRAKTER MALZEMELER

REFRAKTER HARÇLAR



MONOLİTİK REFRAKTER ÇÖZÜM ORTAĞINIZ

www.durer.com.tr

Büyükçavuşlu Beldesi, Sazlıdere Mevkii, Silivri, İstanbul
Tel: 0212 745 35 05 info@durer.com.tr Faks: 0212 745 35 15

TRANSİSTOR (IGBT) TEKNOLOJİSİ TÜRKİYE'DE



INDUCTOTHERM®

İndüksiyon Sistemleri Sanayi A.Ş.
Inductotherm Grup Şirketidir

"Transistörlü VIP-I ile elektrik faturaları elinizi yakmasın"

Güvenli çalışma için kendinden izolasyon trafolu, % 96'ya varan yüksek verimli, düşük elektrik tüketimli güç üniteleri. Şimdilik 750 KW güce kadar!

Dökme Demir, Çelik, Alüminyum, Bakır, Pirinç ve diğer tüm metallerin ergitilmesinde EN GELİŞMİŞ Teknoloji...

"MELTMANAGER ve MELTMANAGER Plus gibi bilgisayarlı otomasyon olanağı"

HIZLI SERVİS AĞI

**INDUCTOTHERM®
GROUP**

Metal ve Malzeme sektöründe, ergitme, ısıtma ve termal proses sistemlerinin dünyaca lider imalatçısı

BARIŞ MAHALLESİ ANKARA ASFALTI YAN YOL
1803/2 SOKAK NO:10 GEBZE - KOCAELİ / TÜRKİYE
Tel: +90 262 646 34 24 (pbx) Fax: +90 262 646 29 62
inducto@inductotherm.com.tr www.inductotherm.com.tr



Önemli: Sıvı metale yakın çalışılan her yerde koruyucu elbise ve teçhizat

adencon

Industrial Furnaces



Isıl İşlem Fırınları için yeni buluşma noktanız...

Our Products

- Vacuum Heat Treatment and Brazing Furnaces
- Controlled Atmosphere Furnaces
- Hardening and Tempering Furnaces
- Nitriding Furnaces
- Carburizing Furnaces
- End Heating Furnaces
- Aluminium Melting Furnaces

Ürünlerimiz

- Vakum Isıl İşlem ve Sert Lehim Fırınları
- Atmosfer Kontrollü Fırınlar
- Sertleştirme ve Meneşleme Fırınları
- Nitrasyon Fırınları
- Sementasyon Fırınları
- Uç Isıtma Fırınları
- Alüminyum Ergitme Fırınları

ADENCON ENDÜSTRİYEL FIRINLAR

DES Sanayi Sitesi 106. Sokak A10 Blok No:18 34776 Y.Dudullu Ümraniye İstanbul

Tel : +90 216 364 0667 +90 216 540 2898 - Faks : +90 216 540 9071

info@adencon.com • www.adencon.com

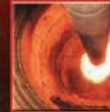
REFSAN

REFRAKTER İNŞAAT VE İNŞAAT MALZEMELERİ LTD. ŞİRKETİ

ÜRÜN VE HİZMETLERİMİZ

İndüksiyon Ocak Astarları	İzole Betonlar
Pota Astar Malzemeleri	Plastik Malzemeler
Refrakter Betonlar	Püskürtme Malzemeleri
Low Cement Betonlar	Tamir Harçları
Ultra Low Cement Betonlar	Bağlama Harçları
Self Flowing Betonlar	Mühendislik Hizmetleri

Çeyrek asırdır refrakter
sektöründe
üretilemeyi
gerçekleştiriyoruz...



Yenilevent Sitesi A-1 Blok Kat:7 D:26 Yenilevent İstanbul Türkiye
Tel:0212 279 58 88 – 268 17 13 Faks: 0212 281 61 40
e-posta: info@refsan.com
www.refsan.com



KAPTAN
ŞİRKETLER GRUBU

www.kaptandemir.com.tr +90 216 547 4900

**1964'den bu yana
demir adımlarla
ilerliyoruz.**





FERRO ALLOYS

Ferro Silicon Manganese
Ferro Silicon
Ferro Manganese
Ferro Chrome
Ferro Molybdenum
Ferro Vanadium
Ferro Phosphorus
Ferro Titanium
Ferro Boron
Ferro Sulphur
Ferro Niobium
Ferro Wolfram
Ferro Nickel

NON FERROUS

Silicon Metal
Chrome Metal
Magnesium Metal
Manganese Metal

BASE METALS

Aluminium
Nickel
Copper
Lead
Zinc
Tin

MINOR METALS

Antimony Metal
Cadmium Metal
Chromium Metal
Cobalt Metal
Manganese Metal
Molybdenum Metal
Niobium Metal
Selenium Metal
Silicon Metal
Wolfram Metal
Zirconium Metal

MASTER ALLOYS

Nickel Magnesium
Aluminium Titanium Boron
Aluminium Chrome
Aluminium Manganese
Aluminium Silicon
Aluminium Strontium
Silicon Calcium
Calcium Carbide
Aluminium Nickel
Aluminium Cobalt
Copper Phosphorus

PIG IRON

Nodular Grade Pig Iron
Foundry Grade Pig Iron
Basic Pig Iron
Steel Scrap

INOCULANTS

Ferro Silicon Magnesium
Ferro Silicon Zirconium
Ferro Silicon Barium
Ferro Silicon Aluminium
Ferro Silicon Calcium

MINERALS/ORES

Chromite Ore
Iron Ore
Manganese Ore
Fluorspar
Alumina / Bauxite

WATER TREATMENT

Ductile Iron Pipe
Aluminium Sulphate
Chlore

OTHERS

Graphite Electrode
Metallurgical Coke
Foundry Coke
Silicon Carbide
Chromite Sand
Magnesium Granule
Graphitized Petroleum Coke
Calcinated Petroleum Coke
Steel Shot
Steel Grit
Foundry Resin
Foundry Coating
Ceramic Foam Filters
Refractories
Ferro Titanium Cored Wire
Calcium Silicon Cored Wire

